

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Química



***Procesos de captura electrónica
en colisiones entre iones multicargados
y átomos de hidrógeno.***

Patricia Barragán Ruiz de Castellano
Madrid, Octubre de 2007

**Tesis dirigida por los Profesores
Luis Méndez Ambrosio e Ismanuel Rabadán Romero
para optar al Título de Doctora en Plasmas y Fusión Nuclear**

Índice general

1. Introducción.	5
2. Fundamentos teóricos y metodología.	13
2.1. Método cuántico en colisiones atómicas.	13
2.1.1. Introducción.	13
2.1.2. Expresión analítica de la CRC.	17
2.1.3. Expansión molecular.	19
2.1.4. Expresión de los acoplamientos dinámicos.	20
2.1.5. Secciones eficaces.	23
2.2. Método semiclásico.	24
2.2.1. El método iconal o del parámetro de impacto.	25
2.2.2. Expansión molecular.	26
2.2.3. Acoplamientos no adiabáticos.	27
2.2.4. Bases diabáticas.	29
2.2.5. Factores de traslación. El factor de traslación común.	31
2.2.6. Probabilidades de transición y secciones eficaces.	33
2.3. Relación entre los métodos cuántico y semiclásico.	33
2.4. Método close-coupling en coordenadas hiperesféricas.	35
2.4.1. Introducción y elementos del método HSCC.	35
2.4.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger.	37
2.4.3. Diabatización de estados.	41
2.5. Extensión al caso polieletrónico. Metodología.	42
2.5.1. Funciones de base.	43
2.5.2. Método de Hartree-Fock.	44
2.5.3. Método de interacción de configuraciones multirreferencial.	45
2.5.4. Cálculo numérico de acoplamientos.	47

3. Sistema de colisión $N^{2+} + H$	51
3.1. Curvas de energía potencial.	51
3.2. Acoplamientos no adiabáticos.	61
3.3. Sección eficaz de CE total para la colisión $N^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^2P^\circ) + H(1s)$	66
3.3.1. Región de energías altas e intermedias.	68
3.3.2. Región de bajas energías.	73
3.3.3. Efecto isotópico.	81
3.4. Sección eficaz de CE total para la colisión $N^{2+}(2s 2p^2 \ ^4P) + H(1s)$	83
3.5. Secciones parciales de CE.	86
3.6. Constantes de velocidad.	90
4. Sistema de colisión $O^{2+} + H$	93
4.1. Curvas de energía potencial y acoplamientos no adiabáticos.	93
4.2. Secciones eficaces de CE a altas energías.	99
4.3. Secciones eficaces de CE a energías intermedias.	102
4.3.1. Sección eficaz para la colisión $O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^3P) + H(1s)$	102
4.3.2. Sección eficaz para las colisiones $O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^1D)$ y $O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^1S) + H(1s)$	106
4.4. Secciones eficaces de CE a bajas energías. Estructuras resonantes.	107
4.5. Constantes de velocidad.	111
5. Sistema de colisión $C^{4+} + H$	113
5.1. Curvas de energía potencial y acoplamientos no adiabáticos.	113
5.2. Sección eficaz de CE a bajas energías y estudio de estructuras resonantes.	115
5.2.1. Anchura de las resonancias.	118
5.3. Sección elástica.	120
6. Sistema de colisión $B^{5+} + H$	125
6.1. Curvas de energía potencial y acoplamientos no adiabáticos.	125
6.2. Sección eficaz de CE a bajas energías y estudio de estructuras resonantes.	126
6.3. Sección elástica.	128

7. Sistema de colisión $\text{Ne}^{10+} + \text{H}$	129
7.1. Curvas de energía potencial.	129
7.2. Secciones eficaces de CE.	131
7.3. Comparación con los resultados del método CRC.	135
8. Conclusiones.	139
Apéndice A. Funciones de base empleadas en el cálculo del sistema $\text{N}^{2+} + \text{H}$.	143
Apéndice B. Estructura de MELD.	145
Publicaciones.	147

CAPÍTULO 1

Introducción.

Durante las últimas décadas, la investigación de procesos colisionales entre partículas pesadas, como iones, átomos y moléculas, ha recibido gran interés. Esto es debido a que el estudio de dichos procesos proporciona datos necesarios para la evolución de otros campos de investigación, como la fusión nuclear y la astrofísica.

El campo de aplicación más importante de los resultados obtenidos en el estudio teórico de estos procesos es la fusión nuclear. Debido al agotamiento progresivo de las fuentes de energía convencionales, ésta parece ser una alternativa de futuro para la obtención de una energía limpia e inagotable, por lo que en los dispositivos actuales de fusión, se llevan a cabo estudios multidisciplinarios encaminados a diseñar un futuro reactor.

Uno de los estudios relevantes en fusión es el de las reacciones producidas por la interacción entre el plasma y las paredes del dispositivo. La presencia de impurezas en el plasma, debida a la desorción provocada por colisiones de iones y neutros con moléculas de las paredes, y a la erosión química de éstas, hace posible que se produzcan reacciones con las partículas del plasma, entre las que destacan el intercambio de carga, la excitación y la ionización. Estos procesos conducen, generalmente, a pérdidas de energía, por lo que deben tenerse en cuenta en la modelización del plasma.

Por otro lado, la introducción controlada de impurezas, se emplea como base de diagnósticos, o para promover ciertos procesos que conllevan efectos beneficiosos para las condiciones del plasma. Un ejemplo es la introducción de moléculas de hidrógeno frías que inducen la recombinación volumétrica

del plasma en las paredes y placas del divertor, lo que conlleva un descenso de la temperatura hasta niveles soportables por los materiales constituyentes [1].

Debido a su relevancia, el conocimiento de datos precisos sobre los procesos atómicos y moleculares que se desarrollan en el reactor, principalmente secciones eficaces, es importante para modelizar los plasmas de fusión [2].

Otra aplicación importante del estudio de las colisiones ion-átomo e ion-molécula es en el campo de la astrofísica; de hecho, las reacciones de captura electrónica (CE) son procesos muy importantes en plasmas astrofísicos [3]. En particular, la CE entre iones de baja carga y átomos de hidrógeno es un proceso abundante en regiones H II y nebulosas planetarias [4, 5, 6, 7, 8], y ha sido propuesto como mecanismo de calentamiento en nebulosas fotoionizadas [9]. Por otra parte, recientes observaciones han puesto de manifiesto la emisión de rayos X por parte de atmósferas cometarias y planetarias [10, 11, 12]. Trabajos teóricos y observacionales atribuyen esta emisión al intercambio de carga entre iones altamente ionizados del viento solar y especies neutras del cometa o planeta. En un primer paso, el ion capta un electrón de la especie neutra, quedando en un estado excitado, y el proceso de desexcitación produce la radiación observada.

Al igual que en la modelización de plasmas, el conocimiento de datos sobre estos procesos, siendo en este campo más importante el conocimiento de constantes de velocidad, es imprescindible para construir modelos que tratan de explicar la emisión de rayos X por atmósferas cometarias y planetarias [13].

El objetivo de este trabajo es calcular secciones eficaces de captura electrónica y constantes de velocidad para distintos sistemas de colisión ion-átomo. Frecuentemente, la medida de secciones eficaces de estos procesos presenta la dificultad de que los haces empleados contienen iones en estados fundamental y metaestable. Esto ocurre por ejemplo en colisiones de C^{2+} con H, He, y H_2 tratadas en [14, 15, 16, 17, 18]. En los laboratorios experimentales se trata de encontrar soluciones a este problema, y en la última década se ha desarrollado la técnica de espectroscopía de energía doble traslacional (DTES), con la que es posible medir secciones eficaces seleccionando el estado inicial del ion [19, 20]. Consideremos, por ejemplo, el estudio experimental de colisiones con iones N^{2+} . El experimento comienza con un proceso de intercambio de carga entre un haz que no contiene iones metaestables (N^{3+}) y He. A continuación se seleccionan los productos de este proceso de acuerdo a su energía, dando lugar a haces de N^{2+} en distintos estados electrónicos, que son usados como reactivos en un segundo experimento. Una desventaja

obvia que conlleva el proceso de doble colisión es la pérdida de intensidad del haz de iones.

Por otra parte, las técnicas experimentales presentan notables limitaciones a bajas energías. En concreto, para energías de colisión inferiores a unos 100 eV/uma, los experimentos emplean la técnica de haces cuasiparalelos; en ella, los haces de los reactivos con energías del orden de 1 keV, se orientan formando un pequeño ángulo entre ellos, y de esta manera se logran energías de colisión del orden de 1 eV/uma (ejemplos recientes de estas medidas se encuentran en las referencias [21, 22]). La limitación más importante de estos métodos experimentales reside en que no proporcionan secciones eficaces a estados individuales de los productos, lo que supone un inconveniente muy notable de cara a aplicaciones como el diagnóstico de plasmas. Por ello se ha producido un renovado interés en los cálculos de secciones eficaces a baja energía, donde se precisa aplicar un tratamiento completamente cuántico de la colisión.

Desde el punto de vista teórico, la mejor descripción del sistema colisional a baja energía, que fue propuesta en trabajos pioneros del área (ver referencias en [23]), emplea funciones de onda de la cuasimolécula formada por los átomos o iones en colisión. La aplicación de este tratamiento se vio, sin embargo, impedida por la dificultad que entraña la descripción adecuada de las condiciones de contorno del problema. En este sentido, la solución más adecuada desde el punto de vista práctico fue propuesta por Thorson y Delos en 1978 [24]. El método consiste en emplear una coordenada de reacción, así llamada por su analogía con las empleadas en reactividad química, que asintóticamente tiende a las coordenadas de Jacobi en que se expresan las condiciones de contorno para reactivos o productos. De esta manera se consigue cumplir las condiciones de contorno para cualquier base truncada. Aunque éste parece únicamente un problema formal, tiene unas consecuencias prácticas muy importantes; por ejemplo, los tratamientos que no lo tienen en cuenta introducen dependencias isotópicas espúreas [25].

Si bien la coordenada de reacción está perfectamente definida asintóticamente, se han propuesto varias expresiones para la misma; por ejemplo basadas en coordenadas hipersféricas [26, 27], método que también ha sido considerado en esta tesis, o empleando distintas funciones de corte (ver [28]). En la práctica, los resultados son poco sensibles a la coordenada elegida [29], y en este trabajo hemos elegido una definición basada en la función de corte de la referencia [30], que también se ha empleado para definir los llamados factores de traslación en el desarrollo semiclásico, cuyo significado se explicará en el capítulo 2. La elección del método de coordenadas de reacción y de

la coordenada concreta empleada se ha basado en su facilidad de aplicación a sistemas polielectrónicos, por lo que también ha sido utilizado en los pocos trabajos anteriores que han considerado sistemas polielectrónicos [31, 32, 33].

En cuanto al cálculo de constantes de velocidad, de gran interés en astrofísica, éstas normalmente se obtienen teóricamente. En concreto, las constantes de reacciones de CE ion-H tabuladas por [34] se obtuvieron principalmente aplicando el modelo Landau-Zener, aunque algunas de ellas [35, 36, 31] se calcularon empleando técnicas *ab-initio* para evaluar las curvas de energía potencial y los acoplamientos no adiabáticos. Los datos de [34] están actualmente incluidos en el programa CLOUDY [37], el cual es ampliamente utilizado para la modelización de plasmas en astrofísica. Para el cálculo de las constantes de velocidad de algunos de los sistemas tratados en esta tesis, se han empleado las secciones eficaces calculadas previamente a bajas energías.

La primera de las colisiones estudiadas en este trabajo es $N^{2+} + H(1s)$, donde los haces experimentales de N^{2+} son, en principio, una mezcla de proporciones desconocidas de iones en estado fundamental ($2s^2 2p^2 P^o$) y metaestable ($2s 2p^2 \ ^4P$), con lo que las reacciones que pueden tener lugar son:



Los trabajos experimentales previos sobre este sistema incluyen las medidas de la sección eficaz total de captura electrónica de las referencias [38] y [39], llevadas a cabo para energías del centro de masas en el rango 0.5–40 keV, empleando un haz de N^{2+} que contiene iones en estado fundamental y metaestable. Los experimentos de energía traslacional de [40], cuyo haz de iones también es una mezcla, ofrecen datos de secciones eficaces total y parciales en el rango de energías 40 eV–14 keV. Mediante el empleo de la técnica DTES, en [20] se obtuvieron datos para un haz incidente puro, entre 57 eV y 40 keV y, por último, el experimento de haces cuasiparalelos de la referencia [41] proporcionó datos de la sección total entre 0.1 eV y 4 keV. En cuanto a los trabajos teóricos, en las referencias [42] y [43] se llevó a cabo un cálculo a dos estados en un rango de energías de impacto de 5×10^{-3} eV–5 keV, mientras que Herrero *et al.* [31] realizaron un cálculo *close-coupling* cuántico, considerando únicamente la contribución de estados triplete a $E < 80$ eV.

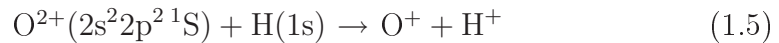
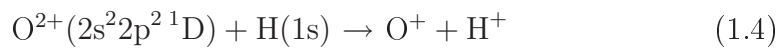
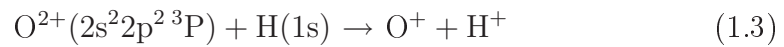
El trabajo que se presenta consiste en el cálculo de secciones eficaces, totales y parciales, para las dos reacciones posibles. Se trata de un trabajo relevante desde el punto de vista de la metodología empleada, ya que el cálculo se lleva a cabo mediante el empleo de dos métodos diferentes, que abarcan un amplio rango de energías. En este sentido, la primera cuestión

es determinar bajo qué condiciones es aplicable cada modelo, y la respuesta depende de la energía relativa de las partículas colisionantes. Cuando la energía del centro de masas (CM) es del orden de algunos cientos de eV/uma o superior, ésta es mucho mayor que la energía electrónica del sistema, con lo que la longitud de onda de De Broglie asociada al movimiento nuclear es mucho menor a $1 a_0$. De esta forma, será posible una descripción cuántica del movimiento electrónico interno y una descripción clásica del movimiento nuclear. La conjunción de ambas especificaciones conforman el método semiclásico. A bajas velocidades, cuando la energía del proyectil es menor a unas pocas decenas de eV/uma, la energía electrónica es comparable a la energía de colisión, y se requiere una descripción mecano-cuántica.

En este trabajo se emplea un tratamiento completamente cuántico para energías menores a 80 eV, y un formalismo semiclásico para energías mayores, aunque se han utilizado ambos métodos en un pequeño rango en torno a estas energías, con el fin de comparar los resultados obtenidos con ambas metodologías. Los límites inferior y superior del cálculo se establecieron en 3×10^{-3} eV y 20 keV respectivamente; a bajas energías el cálculo queda limitado por la sensibilidad de nuestro método, es decir, por la precisión de nuestros cálculos moleculares, mientras que el límite superior lo marca el hecho de que a una energía aproximada de 20 keV las reacciones de ionización dominan a las de captura [44].

Obtenidas las secciones eficaces para las dos reacciones posibles, éstas se emplean como base del cálculo de las constantes de velocidad, las cuales han sido obtenidas en el rango de temperaturas de $10^2 - 10^5$ K.

El segundo de los sistemas considerados es la colisión de O^{2+} con $H(1s)$, para el que se han calculado secciones eficaces totales y parciales en el rango de energías 2×10^{-3} eV–3.2 keV, y las constantes de velocidad correspondientes. En este caso se han considerado las tres reacciones siguientes:



Los trabajos previos sobre este sistema consisten en los cálculos cuántico y semiclásico de Honvault *et al.* [45, 36] que cubren un rango total de energías que va desde 3×10^{-4} eV hasta 1.8 keV. Heil *et al.* [46] calcularon secciones eficaces basadas en los datos moleculares de Butler *et al.* [47] a $E = 0.27 - 8.1$ eV. El único trabajo experimental consiste en las medidas de [48].

Consideradas las dos colisiones anteriores en gran detalle, se realiza un estudio centrado en la región de bajas energías de los sistemas $C^{4+}+H(1s)$ y $B^{5+}+H(1s)$, para los cuales se han calculado secciones eficaces de CE total y secciones elásticas. En estos dos casos la metodología empleada en el cálculo consiste en el mismo formalismo cuántico usado para calcular secciones a baja energía en los sistemas $N^{2+}+H(1s)$ y $O^{2+}+H(1s)$, empleando ahora la expresión de la CRC de [49] para sistemas con un sólo electrón activo. El primero de estos dos sistemas ha sido considerado en varios trabajos previos entre los que cabe destacar los cálculos de [50, 51, 52]. En cuanto a la colisión de $B^{5+}+H(1s)$, de gran relevancia en el diagnóstico de plasmas, ésta ha sido tratada en multitud de trabajos, tanto teóricos como experimentales (ver referencias en [53]).

Finalmente se presenta el estudio de un sistema altamente cargado, $Ne^{10+}+H(1s)$, para el que se han calculado secciones eficaces de CE total y parciales en el rango de energías de 0.01 eV a 1 keV, empleando el formalismo *close-coupling* en coordenadas hipersféricas de [26, 54]. Este método ha sido ampliamente utilizado en una gran variedad de sistemas de tres cuerpos (ver por ejemplo [54, 27, 55]), estableciéndose generalmente un buen acuerdo con los resultados experimentales disponibles. En este trabajo se realiza una comparación general mediante la realización del mismo cálculo utilizando el método CRC; una comparación similar se realizó en [29] para $He^{2+}+H(1s)$ obteniendo secciones prácticamente idénticas en el rango energías entre 30 y 200 eV mediante ambos métodos, que se separaban ligeramente a energías más altas.

La reacción entre el ion Ne^{10+} y el $H(1s)$ ha sido tratada en los siguientes trabajos: Meyer *et al.* [56] llevaron a cabo medidas de la sección eficaz de CE total entre 0.9 y 8 keV/uma; en [57] se empleó un modelo clásico para calcular secciones eficaces a $E = 0.5 - 100$ keV/uma; en [58, 59] se utilizó la aproximación clásica Monte-Carlo para obtener resultados en la región de energías altas e intermedias; en [60], se llevaron a cabo cálculos cuánticos y semiclásicos para energías entre 1 y 500 keV/uma; Pérez *et al.* produjeron los únicos cálculos a baja energía. En [61] emplearon el método Monte-Carlo para obtener secciones eficaces de CE a energías entre 1 eV/uma y 100 keV/uma.

La tesis se ha organizado de la siguiente forma: en el capítulo 2 se desarrollan los formalismos teóricos (cuántico y semiclásico) y la metodología empleada en el cálculo, así como una breve descripción del método *close-coupling* en coordenadas hipersféricas. Los resultados obtenidos para los distintos sistemas se exponen en los capítulos del 3 al 7. Por último se analizan las principales conclusiones en el capítulo 8. Los datos de secciones

eficaces (en \AA^2) se dan en función de energías del sistema en el centro de masas, y el resto de magnitudes, salvo que se indique lo contrario, están expresadas en unidades atómicas. En general se han traducido del inglés los términos que aparecen en el texto, pero no así los acrónimos más habituales (SCF, CI, CTF ...) dado que resultarían difíciles de identificar en castellano.

CAPÍTULO 2

Fundamentos teóricos y metodología.

En este capítulo vamos a establecer las bases teóricas de los métodos utilizados en nuestro cálculo. En concreto, desarrollaremos los formalismos teóricos empleados en el cálculo dinámico, así como en la metodología computacional utilizada para obtener energías, funciones de onda, acoplamientos y, finalmente, secciones eficaces de captura electrónica.

2.1. Método cuántico en colisiones atómicas.

2.1.1. Introducción.

En este trabajo se ha utilizado una modificación del modelo adiabático estándar, que consiste en la inclusión de una coordenada de reacción común (CRC), propuesta inicialmente por Mittleman [62] y desarrollada por Thorson y Delos [24]. Encontramos algunos trabajos previos que emplean este formalismo, por ejemplo en [63], [50], y [32], así como una exposición exhaustiva del modelo adiabático estándar y sus modificaciones en [64].

Para simplificar la exposición, consideraremos un sistema de tres partículas, compuesto por dos núcleos, de masas M_a y M_b , y un solo electrón activo, de masa m ($=1$ en unidades atómicas). El operador de energía cinética toma su forma más simple en el sistema de coordenadas de Jacobi (figura 2.1). Para un sistema de tres partículas, existen tres sistemas equivalentes de coordenadas de Jacobi: (\mathbf{r}, \mathbf{R}) , $(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}_a)$ y $(\mathbf{r}_b, \mathbf{R}_b)$, donde \mathbf{r}_a , \mathbf{r}_b y \mathbf{r} son los vectores de posición del electrón, relativos a los núcleos A, B y al centro de masas

nuclear (CMN), respectivamente; \mathbf{R}_a y \mathbf{R}_b son los vectores de posición de B respecto al centro de masas de (A+e) y de A respecto al centro de masas de (B+e); \mathbf{R} es el vector de distancia internuclear.

Considerando que el término *canales* identifica las regiones del espacio de configuraciones correspondiente a los estados inicial y final del sistema, donde los núcleos A y B están separados, el canal A es la región en que el electrón está cercano al núcleo A y ambos están lejos de B; obviamente, la configuración del sistema se describe de forma más apropiada usando las coordenadas $(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}_a)$. Análogamente, para el caso en que el electrón está cercano a B, las coordenadas convenientes serán $(\mathbf{r}_b, \mathbf{R}_b)$. Por otra parte, la región *molecular* es la parte del espacio de configuraciones en que las tres partículas están cercanas y el electrón interacciona con los dos centros; en este caso es evidente que las coordenadas apropiadas son (\mathbf{r}, \mathbf{R}) .

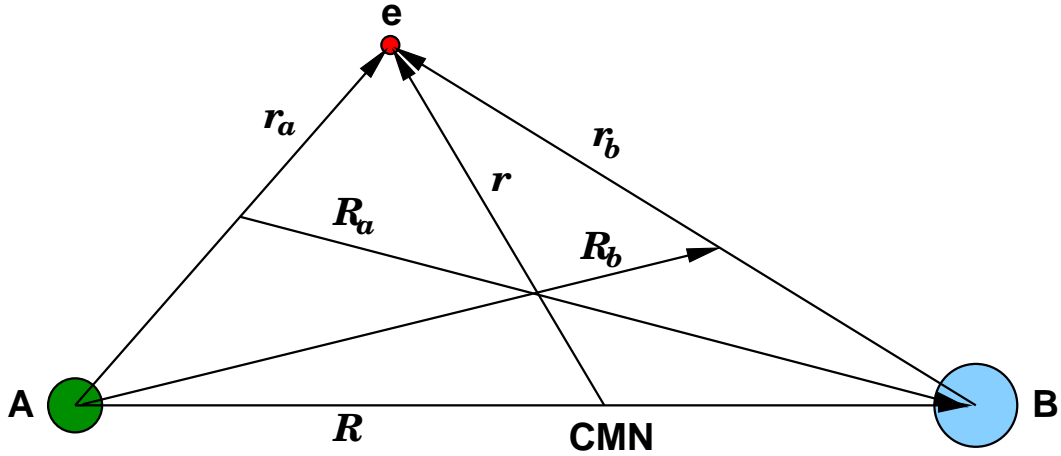


Figura 2.1: Diagrama esquemático de los sistemas de coordenadas de Jacobi de un sistema de tres partículas.

La función de onda que describe el sistema colisional es solución de la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

El Hamiltoniano descrito en las coordenadas (\mathbf{r}, \mathbf{R}) tiene la forma:

$$H = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 - \frac{1}{2\mu_e}\nabla_r^2 + V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

donde el operador $V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ contiene todas las interacciones entre partículas; μ define la masa nuclear reducida y μ_e la masa reducida del electrón. Éstas

y otras expresiones de masa se detallan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Relación entre las masas reducidas y las coordenadas del sistema.

Coordenada	Masa	
\mathbf{r}	$\mu_e = \frac{m_e(m_a+m_b)}{m_e+m_a+m_b} \simeq m_e = 1$	Masa reducida del electrón
\mathbf{R}	$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$	Masa nuclear reducida
\mathbf{R}_a	$\mu_a = \frac{m_a(m_b+1)}{m_a+m_b+1}$	Masa reducida de A
\mathbf{R}_b	$\mu_b = \frac{m_b(m_a+1)}{m_a+m_b+1}$	Masa reducida de B

Las condiciones de contorno para los procesos de colisión elástica, excitación e intercambio de carga, se expresan más fácilmente en los sistemas de coordenadas $(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}_a)$ y $(\mathbf{r}_b, \mathbf{R}_b)$. Llamando \hat{k}_i a la dirección del haz incidente, y \hat{k}_f a la dirección de observación, el ángulo de dispersión Θ se define como:

$$\cos \Theta = \hat{k}_i \cdot \hat{k}_f \quad (2.3)$$

Siendo E_i y E'_f la energía interna de los estados inicial y final, el momento lineal de los átomos k_f para $R \rightarrow \infty$ cumple:

$$E = \frac{k_f'^2}{2\mu'} + E'_f \quad (2.4)$$

y la condición de contorno para un proceso de intercambio de carga:

$$\begin{aligned} \Psi &\rightarrow \Phi_i^A(\mathbf{r}_a) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{R}_a} + \sum_f \Phi_f^A(r_a) f_{if}(\hat{R}_a) \frac{e^{ik_f R_a}}{R_a} \\ &\rightarrow \sum_f \Phi_f^B(r_b) f'_{if}(\hat{R}_b) \frac{e^{ik'_f R_b}}{R_b} \end{aligned} \quad (2.5)$$

donde $\Phi_i^{A,B}$ son orbitales atómicos. El primer término representa la onda plana incidente, y el segundo las ondas esféricas salientes, con amplitud de difusión f_{if} , asociadas con los estados electrónicos de cada canal. Introducimos a continuación una expansión de la función de onda en términos de funciones moleculares:

$$\Psi = \sum_k F_k(\mathbf{R}) \phi_k(\mathbf{r}, R) \quad (2.6)$$

donde las autofunciones $\phi_k(\mathbf{r}, R)$ y los autovalores $\epsilon_k(R)$ verifican:

$$H_{\text{elec}}\phi_k(\mathbf{r}, R) = \epsilon_k(R)\phi_k(\mathbf{r}, R) \quad (2.7)$$

siendo H_{elec} el Hamiltoniano electrónico:

$$H_{\text{elec}} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

La expansión de la función de onda (2.6) cumple las condiciones de contorno sólo de forma aproximada. Si el electrón está inicialmente enlazado al núcleo A, las condiciones iniciales se describen mediante las coordenadas de Jacobi $(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}_a)$, mientras que los canales de intercambio de carga se describen de forma adecuada por las coordenadas $(\mathbf{r}_b, \mathbf{R}_b)$. El sistema de coordenadas ideal debe ser aquel que a largas distancias tome la forma de las coordenadas de Jacobi $(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}_a)$ o $(\mathbf{r}_b, \mathbf{R}_b)$, dependiendo de si $\mathbf{r}_a \ll \mathbf{R}$, o si $\mathbf{r}_b \ll \mathbf{R}$. Incluso manteniendo el origen de coordenadas en el centro de masas nuclear, éste cambia cuando se sustituye un núcleo por otro de diferente masa, lo que produce efectos isotópicos sobrestimados con respecto a los valores experimentales. Esta idea nos lleva a definir la coordenada de reacción común (CRC), $\xi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, que cumple las propiedades requeridas para solucionar este problema, verificándose:

$$\begin{aligned} k'_i \xi &\rightarrow k_i \mathbf{R}_a \text{ (electrón ligado al núcleo A)} \\ k'_f \xi &\rightarrow k_f \mathbf{R}_b \text{ (electrón ligado al núcleo B)} \end{aligned} \quad (2.9)$$

con:

$$\begin{aligned} k'_i &= k_i \left(\frac{\mu}{\mu_a} \right)^{1/2} \\ k'_f &= k_f \left(\frac{\mu}{\mu_b} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

con lo que la condición de contorno para un proceso de intercambio de carga tiene la forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \sum_f \frac{e^{ik'_f \xi}}{\xi} f'_{if}(\Theta) \Phi_f^B \sim \sum_f \frac{e^{ik_f R_b}}{R_b} f'_{if}(\Theta) \Phi_f^B \quad (2.11)$$

2.1.2. Expresión analítica de la CRC.

Para definir la CRC, comenzamos por introducir las coordenadas ponderadas como $(\text{masa asociada})^{1/2} \times (\text{coordenada})$, donde las masas asociadas a cada coordenada se muestran en la tabla 2.1. Un ejemplo de cómo obtener estas coordenadas es:

$$\tilde{\mathbf{r}}_a = (M_a)^{1/2} \mathbf{r}_a, \quad \tilde{\mathbf{R}}_a = (\mu_a)^{1/2} \mathbf{R}_a \quad (2.12)$$

Las rotaciones que relacionan las coordenadas moleculares ponderadas con las coordenadas atómicas se obtienen mediante las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{r}}_a \\ \tilde{\mathbf{R}}_a \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos \sigma_a & -\sin \sigma_a \\ \sin \sigma_a & \cos \sigma_a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{r}} \\ \tilde{\mathbf{R}} \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{r}}_b \\ \tilde{\mathbf{R}}_b \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos \sigma_b & -\sin \sigma_b \\ \sin \sigma_b & \cos \sigma_b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{r}} \\ \tilde{\mathbf{R}} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Para definir una coordenada de reacción común (ponderada), que dependa de la posición del electrón respecto de los núcleos, comenzamos por definir la relación formal:

$$\tilde{\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \tilde{\mathbf{R}} \cos \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \tilde{\mathbf{r}} \sin \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.14)$$

obtenida a partir de la ecuación (2.13). Si introducimos un factor de forma que el ángulo $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ se aproxime a σ_a , cuando el electrón esté cercano al núcleo A, y a σ_b , cuando el electrón esté cerca del núcleo B, la coordenada $\tilde{\xi}$ se aproximará a $\tilde{\mathbf{R}}_a$ o $\tilde{\mathbf{R}}_b$, respectivamente. Las propiedades requeridas se consiguen con una función de corte $f(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, que asintóticamente cumple:

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty, r_a \text{ finito}} f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= -p \\ \lim_{R \rightarrow \infty, r_b \text{ finito}} f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= +q \end{aligned} \quad (2.15)$$

siendo pR y qR las distancias desde el centro de masas nuclear a los átomos A y B, respectivamente (ver figura 2.2). Se han propuesto muchas funciones de corte, por ejemplo en [65], [66]; la expresión de $f(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ usada en este trabajo ha sido tomada de [30] y viene dada por:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{R}{R^2 + \beta^2} \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{R}} \quad (2.16)$$

donde β es un parámetro, que en este trabajo se ha tomado igual a 2.

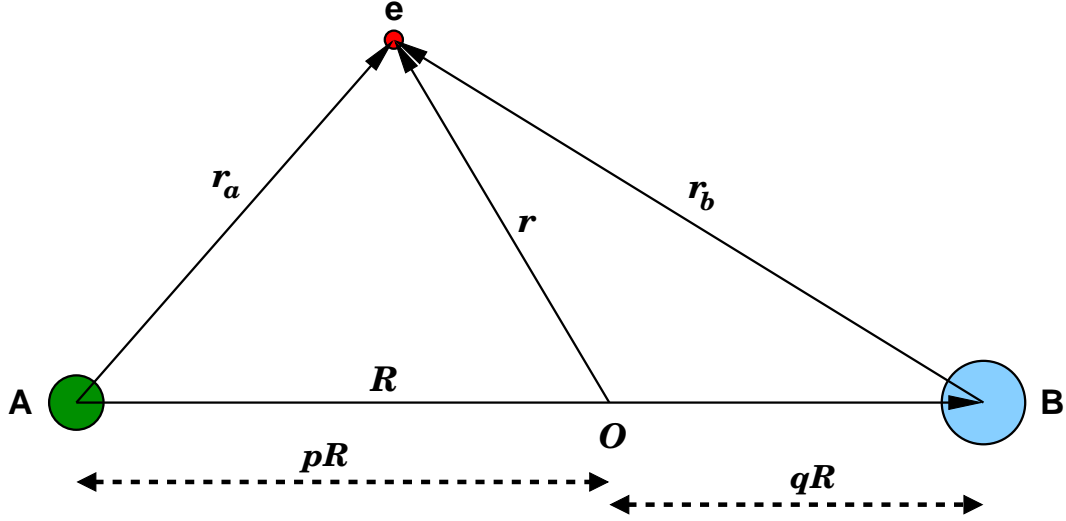


Figura 2.2: Parámetros del sistema de colisión.

Si luego escribimos:

$$\tan \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2} f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) (\mu_e / \mu)^{1/2} \quad (2.17)$$

con $\mu_e \simeq 1$, $\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ tiene las propiedades requeridas.

Así, obtenemos una expresión de ξ (coordenada no ponderada), incluyendo términos hasta orden $\mathcal{O}(\mu^{-1})$:

$$\xi = \tilde{\xi} / \mu^{1/2} = \mathbf{R} + \frac{1}{\mu} \mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.18)$$

donde:

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathbf{r} - \frac{1}{2} f^2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathbf{R} \quad (2.19)$$

Esta expresión analítica de la CRC cumple las condiciones:

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty, r_a \text{ finito}} \xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \left(\frac{\mu_b}{\mu} \right)^{1/2} \mathbf{R}_b \\ \lim_{R \rightarrow \infty, r_b \text{ finito}} \xi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \left(\frac{\mu_a}{\mu} \right)^{1/2} \mathbf{R}_a \end{aligned} \quad (2.20)$$

La definición de la CRC es el punto crítico de la descripción teórica del método empleado; una vez llegado a este punto, $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es tomada como una de las variables independientes, realizando una descripción del movimiento electrónico en un conjunto de autofunciones definidas sobre una superficie a $\boldsymbol{\xi}$ constante.

2.1.3. Expansión molecular.

El Hamiltoniano correspondiente a la ecuación de Schrödinger:

$$[H - E]\Psi(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = 0 \quad (2.21)$$

es invariante con respecto a las rotaciones, de forma que el momento angular total (electrónico + nuclear) J , y su proyección sobre el eje Z del sistema de coordenadas de laboratorio, son constantes del movimiento. De esta forma, las soluciones de (2.21) se pueden expandir en un conjunto de autofunciones de H , J^2 y J_z . Los resultados son independientes de M , de forma que si tomamos $M = 0$ para simplificar el álgebra:

$$\Psi = \sum_{JM} \Psi^{JM} = \sum_J \Psi^J \quad (2.22)$$

El método molecular está basado en una expansión de Ψ^J en un conjunto de funciones de onda moleculares:

$$\Psi^J(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) = \sum_k \chi_k^J(\boldsymbol{\xi}) \phi_k(\mathbf{r}, \boldsymbol{\xi}) \quad (2.23)$$

donde J es el número cuántico de momento angular total, \mathbf{r} es el vector de posición del electrón con respecto al CMN y $\boldsymbol{\xi}$ es la CRC.

Las funciones $\{\phi_k\}$ son autofunciones del Hamiltoniano electrónico de Born-Oppenheimer de núcleos fijos, $H_{\text{elec}}(\mathbf{r}, R)$, para un valor de la distancia internuclear R , que es numéricamente igual a ξ :

$$H_{\text{elec}}(\mathbf{r}, R = \xi) \phi_k(\mathbf{r}, \xi) = \epsilon_k(\xi) \phi_k(\mathbf{r}, \xi) \quad (2.24)$$

La sustitución de la expansión (2.23) en la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + H_{\text{elec}} - E \right] \Psi^J = 0 \quad (2.25)$$

proporciona un conjunto de ecuaciones diferenciales para las funciones nucleares χ_k^J . Para justificar algunas aproximaciones adicionales, y establecer

una conexión con el método semiclásico, descrito en la siguiente sección, definimos una "velocidad nuclear" $v = (2\mu E)^{1/2}$. Si tenemos en cuenta que $\nabla_\xi \chi_j^J = \mathcal{O}(\mu v)$ y despreciamos términos de orden μ^{-1} , el conjunto de ecuaciones queda:

$$\begin{aligned} [(2\mu^{-1})\nabla_\xi^2 + (E - \epsilon_j)] \chi_j^J(\boldsymbol{\xi}) + \sum_k (\mu^{-1} \mathbf{M}_{jk} \cdot \nabla_\xi + (2\mu^{-1}) \langle \phi_j | \nabla_\xi^2 | \phi_k \rangle \\ + (\mu)^{-2} \text{Tr} [\langle \phi_j | \boldsymbol{\Gamma} + \boldsymbol{\gamma} | \phi_k \rangle \mathbf{D}]) \chi_k^J(\boldsymbol{\xi}) = 0 \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde E es la energía de impacto en el sistema de referencia del centro de masas y los términos M_{jk} se definen como acoplamientos dinámicos:

$$\mathbf{M}_{jk} = \langle \phi_j | \nabla_\xi | \phi_k \rangle + \mathbf{A}_{jk} \quad (2.27)$$

siendo \mathbf{A} un vector cuya componente q tiene la forma:

$$\mathbf{A}_{jk}^q = \left\langle \phi_j | \nabla(s_q) \cdot \nabla + \frac{1}{2} \nabla^2(s_q) | \phi_k \right\rangle \quad (2.28)$$

$\boldsymbol{\Gamma}$, $\boldsymbol{\gamma}$ y \mathbf{D} son matrices 3×3 cuyos elementos son de la forma:

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq} &= \left(\frac{\partial s_p}{\partial R_q} \right)_{\mathbf{r}} \\ \gamma_{pq} &= \sum_{t=1}^3 \left(\frac{\partial s_p}{\partial r_t} \right)_{\mathbf{R}} \left(\frac{\partial s_q}{\partial r_t} \right)_{\mathbf{R}} \\ D_{pq} &= \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_p \partial \xi_q} \right)_{\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

2.1.4. Expresión de los acoplamientos dinámicos.

De las definiciones obtenidas de la tabla 2.1 para las masas reducidas, podemos deducir que, en la ecuación (2.26), el término de energía cinética nuclear tiende a un valor distinto de cero en los dos límites considerados en la ecuación (2.20):

$$\nabla_\xi^2 / \mu \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \nabla_{R_a}^2 / \mu_a, \nabla_{R_b}^2 / \mu_b \quad (2.30)$$

de forma que el sistema de ecuaciones (2.26) está asintóticamente desacoplado. Además el factor $\frac{1}{2}$ en la ecuación (2.19) es una consecuencia de los

factores de dependencia de la masa $(\mu_{a,b}/\mu)^{1/2}$ en el límite asintótico, con lo que no puede ser tomado como igual a uno sin introducir algunos acoplamiento residuales de orden $\mathcal{O}(\mu^0)$ en la ecuación (2.26) (ver [24]). En la práctica, el término del acoplamiento proporcional a v^2 :

$$\frac{1}{\mu^2} \text{Tr} [\langle \phi_j | \mathbf{\Gamma} + \boldsymbol{\gamma} | \phi_k \rangle \mathbf{D}] \chi_k^J(\boldsymbol{\xi}) \quad (2.31)$$

es muy pequeño a bajas energías de impacto, y en los cálculos realizados con esta metodología se ha despreciado.

Las funciones electrónicas ϕ_j se evalúan en el sistema de referencia fijo en la molécula, mientras que las derivadas con respecto a la coordenada ξ en la ecuación (2.26) se definen manteniendo constantes las coordenadas electrónicas en el sistema fijo de laboratorio. Ya que las funciones χ_k^J están referidas a $\boldsymbol{\xi}$, es conveniente rotar χ_k^J del sistema de ejes de laboratorio (X, Y, Z) al sistema fijo en la molécula (X', Y', Z') , donde Z' está en la dirección de $\boldsymbol{\xi}$.

Utilizando una expansión en ondas parciales (ver desarrollo completo en la referencia [25]), se puede reducir el conjunto de ecuaciones (2.26) a un conjunto de ecuaciones radiales. Si escribimos:

$$\chi_k^J(\boldsymbol{\xi}) = \frac{1}{\xi} F_k^J(\xi) Y_{J\Lambda_k}(\theta, \phi = 0) \quad (2.32)$$

donde J es el número cuántico de momento angular total, Λ_k la proyección del momento angular orbital en el eje internuclear y $Y_{J\Lambda_k}$ un armónico esférico, la sustitución de (2.32) en (2.26) proporciona, en notación matricial, el conjunto de ecuaciones radiales:

$$\mu^{-1} \frac{d^2}{d\xi^2} \mathbf{F}^J(\xi) + \mu^{-1} \left[2\mathbf{T} \frac{d}{d\xi} + (\mathbf{V} + \mathbf{B} + \mathbf{Q}) \right] \mathbf{F}^J(\xi) = 0 \quad (2.33)$$

donde:

$$\begin{aligned} T_{kj} &= \left[\left\langle \phi_k \left| \frac{d}{d\xi} \right| \phi_j \right\rangle + A_{kj}^R \right] \delta_{\Lambda_k, \Lambda_j} \\ V_{kj} &= \left\{ 2\mu(E - \epsilon_j) - \xi^{-2} [J(J+1) - \Lambda_j^2] \right\} \delta_{kj} \\ B_{kj} &= \left\langle \phi_k \left| \frac{d^2}{d\xi^2} \right| \phi_j \right\rangle \delta_{\Lambda_k, \Lambda_j} \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned}
Q_{kj} = & \xi^{-2} \{ \langle \phi_k | L_x^2 + L_y^2 | \phi_j \rangle \delta_{\Lambda_k, \Lambda_j} \\
& - [J(J+1) - \Lambda_k(\Lambda_k + 1)]^{1/2} [\langle \phi_k | L_+ | \phi_j \rangle - \xi A_{kj}^\theta] \delta_{\Lambda_k, \Lambda_j+1} \\
& - [J(J+1) - \Lambda_k(\Lambda_k - 1)]^{1/2} [\langle \phi_k | L_- | \phi_j \rangle + \xi A_{kj}^\theta] \delta_{\Lambda_k, \Lambda_j-1} \}
\end{aligned}$$

donde A_{kj}^R y A_{kj}^θ son las componentes polares del vector definido en la ecuación (2.28):

$$A_{kj}^R = \hat{\xi} \cdot \mathbf{A}_{kj} \quad A_{kj}^\theta = \hat{\theta} \cdot \mathbf{A}_{kj} \quad (2.35)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones (2.26), hemos eliminado de (2.33) el primer término de la expresión de Q_{kj} , $\xi^{-2} \langle \phi_k | L_x^2 + L_y^2 | \phi_j \rangle$, de orden $\mathcal{O}(\mu^0)$, mientras que el segundo y tercer término son $\mathcal{O}(J) = \mathcal{O}(\mu)$, y sí han sido incluidos.

En la práctica, para resolver la ecuación (2.33), se lleva a cabo una transformación unitaria para obtener estados diabáticos:

$$\{\phi_j\} \rightarrow \{\phi_j^d\} \quad (2.36)$$

de forma que los acoplamientos radiales (T_{kj}^d) se anulen en la base diabática [67]. Además, utilizando la relación de clausura:

$$\sum_l |\phi_l\rangle \langle \phi_l| = 1 \quad (2.37)$$

podemos considerar $B_{kj}^d \simeq 0$:

$$\begin{aligned}
\left\langle \phi_k \left| \frac{d^2}{d\xi^2} \right| \phi_j \right\rangle &= \left\langle \phi_k \left| \frac{d}{d\xi} \left(\sum_l |\phi_l\rangle \langle \phi_l| \right) \frac{d}{d\xi} \right| \phi_j \right\rangle \\
&= \sum_l \left\langle \phi_k \left| \frac{d}{d\xi} \right| \phi_l \right\rangle \left\langle \phi_l \left| \frac{d}{d\xi} \right| \phi_j \right\rangle = 0
\end{aligned} \quad (2.38)$$

de forma que la ecuación (2.33) en la nueva base queda:

$$\frac{d^2}{d\xi^2} \mathbf{F}^J(\xi) + (\mathbf{V}^d + \mathbf{Q}^d) \mathbf{F}^J(\xi) = 0 \quad (2.39)$$

donde:

$$V_{kj}^d = \{2\mu(E - \langle \phi_k^d | H_{\text{elec}} | \phi_j^d \rangle) - \xi^{-2} [J(J+1) - \Lambda_j^2]\} \delta_{kj} \quad (2.40)$$

y Q^d es la matriz Q transformada en la base diabática.

2.1.5. Secciones eficaces.

Asintóticamente, las soluciones de la ecuación (2.39) tienen la forma [68]:

$$F_k^J(\xi) \simeq \mathcal{J}_k^J + \sum_j \mathcal{N}_j^J \mathcal{K}_{jk}^J \quad (2.41)$$

donde \mathcal{K}_{kj}^J son los elementos de la matriz de reacción, y $\mathcal{J}_k^J, \mathcal{N}_j^J$ son soluciones de la ecuación de Bessel:

$$\frac{d^2}{d\xi^2} F^J(\xi) + \{2\mu(E - \epsilon_k(R = \infty)) - \xi^{-2} [J(J+1) - \Lambda_k^2]\} F_k^J(\xi) = 0 \quad (2.42)$$

Para canales no iónicos, encontramos dos tipos de soluciones para esta ecuación:

- Canales abiertos \rightarrow Funciones de Ricatti-Bessel.
- Canales cerrados \rightarrow Funciones de Bessel esféricas modificadas de primer y tercer orden, multiplicadas por $\xi^{1/2}$.

Cuando los estados electrónicos ϕ_k disocian en dos iones, la energía ϵ_k decae asintóticamente como ξ^{-1} , y las soluciones de (2.39) no cumplen (2.41), sino que son combinaciones de las correspondientes funciones de Coulomb [69].

La matriz de reacción \mathcal{K}_{kj}^J está relacionada con la matriz de transición S_{kj}^J mediante la relación:

$$S^J = (\mathcal{I} + i\mathcal{K}_o^J)^{-1}(\mathcal{I} - i\mathcal{K}_o^J) \quad (2.43)$$

donde \mathcal{I} es la matriz unidad y \mathcal{K}_o^J es la matriz de reacción para los canales abiertos.

La amplitud de difusión f_{if} definida en la ecuación (2.11) no es una magnitud medible experimentalmente, por lo que el objetivo final del cálculo es la obtención de secciones eficaces. La sección eficaz total σ_{if} se define como el número de partículas dispersadas en un determinado estado f , por unidad de flujo incidente y unidad de tiempo:

$$\sigma_{if} = \frac{\text{número de partículas dispersadas en el estado } f / \text{tiempo}}{\text{flujo de partículas incidentes}} \quad (2.44)$$

es decir:

$$\sigma_{if} = \int d\Omega \frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} \quad (2.45)$$

donde $d\Omega$ es el diferencial de ángulo sólido y $\frac{d\sigma_{if}}{d\Omega} = |f_{if}|^2$ la sección eficaz diferencial.

En el formalismo cuántico la sección eficaz total para la transición desde el estado inicial ϕ_i al estado final ϕ_f se calcula mediante la expresión:

$$\sigma_{if} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_J (2J+1) |S_{if}^J|^2 \quad (2.46)$$

con k_i el momento lineal inicial y S_{if}^J los elementos de la matriz \mathbf{S} ; el término $|S_{if}^J|^2$ define la probabilidad de transición desde el estado inicial i al estado final f .

2.2. Método semiclásico.

Para calcular la sección eficaz de las reacciones estudiadas a energías de impacto superiores a 1 keV, en este trabajo se ha empleado el método semiclásico iconal o del parámetro de impacto. En este método, el movimiento nuclear relativo se describe por medio de trayectorias clásicas, mientras que la descripción del movimiento electrónico se realiza cuánticamente. En la referencia [23] se puede encontrar una completa exposición de la aproximación semiclásica. Asimismo, en nuestro grupo ha sido ampliamente utilizada (ver por ejemplo [70]).

El método empleado en nuestro trabajo, al igual que en el caso cuántico, implica una expansión *close-coupling* de la función de onda colisional en términos de un conjunto completo de funciones moleculares. Cuando se aplica este modelo, también es necesario considerar los factores de traslación electrónicos (ETF). En este trabajo se emplea un tipo conocido como factor de traslación común, que se define a partir de la misma función de corte que la coordenada de reacción común en el método cuántico.

Al igual que en la exposición del formalismo de la CRC, consideraremos como prototipo un sistema monoelectrónico, para después extender la explicación a sistemas con más de un electrón.

2.2.1. El método iconal o del parámetro de impacto.

Para introducir la aproximación semiclásica escribimos el Hamiltoniano en la forma:

$$H = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 - \frac{1}{2\mu_e}\nabla_r^2 + V_{\text{int}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 + H_{\text{elec}} \quad (2.47)$$

donde H_{elec} es el Hamiltoniano electrónico de Born-Oppenheimer de núcleos fijos de la ecuación (2.8). Debido a la gran masa de los núcleos, la función de onda nuclear oscila muy rápidamente y es conveniente extraer la parte oscilatoria $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$ explícitamente, escribiendo:

$$\Psi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} [\Psi^0 + \mu^{-1}\Psi^1 + \mu^{-2}\Psi^2 + \dots] \quad (2.48)$$

donde \mathbf{k} es el momento nuclear. Sustituyendo esta expresión en la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.49)$$

guardando términos de orden $\mathcal{O}(\mu^0)$, con $\mathbf{k} = \mu\mathbf{v}$ y considerando despreciable la energía cinética de los electrones $k^2/2\mu = E$, se obtiene:

$$-i\mathbf{v}\nabla_R\Psi^0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} + H_{\text{elec}}\Psi^0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} = 0 \quad (2.50)$$

Introduciendo una trayectoria nuclear rectilínea $\mathbf{R}(t)$:

$$\mathbf{R} = \mathbf{b} + \mathbf{v}t \quad (2.51)$$

donde \mathbf{R} es la distancia internuclear, \mathbf{b} el parámetro de impacto, \mathbf{v} la velocidad relativa y t el tiempo de colisión, tenemos:

$$-i\mathbf{v}\nabla_R = -i\frac{\partial}{\partial t} \quad (2.52)$$

obteniendo la ecuación iconal:

$$\left[H_{\text{elec}} - i\frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.53)$$

donde \mathbf{r} es el vector de posición del electrón con respecto al origen (ver figura 2.2). El "tiempo" t es un parámetro semiclásico despejado de la trayectoria $t=Z/v$, siendo Z la coordenada nuclear ($Z = \hat{\mathbf{Z}} \cdot \mathbf{R}$). La ecuación (2.53) se debe resolver con la condición inicial apropiada en el límite $t \rightarrow -\infty$. Esta condición inicial puede obtenerse mediante un desarrollo en potencias de las

condiciones de contorno cuánticas [71] o, de forma más sencilla, buscando la solución asintótica de (2.53). Para sistemas con un electrón, la función de onda semiclásica $\Psi(\mathbf{r}, t)$ debe cumplir:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}, t) &\xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} \Phi_i^A(\mathbf{r}_a) e^{-i\epsilon_i t} e^{-i(p\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2}p^2 v^2 t)} \\ &= \Phi_i^A(\mathbf{r}_a) D^A e^{-i\epsilon_i t}\end{aligned}\quad (2.54)$$

donde pR es la distancia desde el origen O al núcleo A (ver figura 2.2). En esta expresión, $\Phi_i^A(\mathbf{r}_a)$ es un orbital atómico que describe el movimiento orbital electrónico y es solución de:

$$H^A(\mathbf{r}_a) \Phi_i^A(\mathbf{r}_a) = \epsilon_i \Phi_i^A(\mathbf{r}_a) \quad (2.55)$$

con el Hamiltoniano H^A :

$$H^A(\mathbf{r}_a) = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z_a}{r_a} \quad (2.56)$$

$D^A = e^{-i(p\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2}p^2 v^2 t)}$ es el factor de traslación: una onda plana que describe el movimiento del electrón junto al núcleo A con respecto al origen.

Análogamente, para un proceso de intercambio de carga, en el límite $t \rightarrow \infty$ el estado final tiene la forma:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}, t) &\xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \Phi_j^B(\mathbf{r}_b) e^{-i\epsilon_j t} e^{-i(q\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} + \frac{1}{2}q^2 v^2 t)} \\ &= \Phi_j^B(\mathbf{r}_b) D^B e^{-i\epsilon_j t}\end{aligned}\quad (2.57)$$

siendo qR la distancia desde el origen al núcleo B. El factor de traslación D^B describe el movimiento traslacional del electrón junto al núcleo B y $\Phi_j^B(\mathbf{r}_b)$ es solución de:

$$H^B(\mathbf{r}_b) \Phi_j^B(\mathbf{r}_b) = \epsilon_j \Phi_j^B(\mathbf{r}_b) \quad (2.58)$$

con:

$$H^B(\mathbf{r}_b) = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{Z_b}{r_b} \quad (2.59)$$

2.2.2. Expansión molecular.

A bajas energías de colisión, la interacción del electrón del orbital inicial con el proyectil tiene lugar lentamente, de forma que el orbital atómico se

deslocaliza dando lugar a una función de onda de la cuasimolécula. De acuerdo con esto, se emplea una expansión *close-coupling* de $\Psi(\mathbf{r}, t)$ en términos de funciones moleculares:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j a_j(t) \phi_j(\mathbf{r}, R) e^{(-i \int_0^t \epsilon_j dt')} \quad (2.60)$$

donde las funciones moleculares, $\phi_j(\mathbf{r}, R)$, son autofunciones de H_{elec} (ecuación (2.8)).

$$H_{\text{elec}} \phi_j(\mathbf{r}, R) = \epsilon_j(R) \phi_j(\mathbf{r}, R) \quad (2.61)$$

La sustitución de (2.60) en (2.53) y su multiplicación por $a_k(t) \phi_k(\mathbf{r}, R) e^{i \int_0^t \epsilon_k dt'}$, proporciona el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$i \frac{da_k}{dt} = \sum_{j \neq k} \left\langle \phi_k \left| -i \frac{\partial}{\partial t} \right| \phi_j \right\rangle a_j e^{-i \int_0^t (\epsilon_j - \epsilon_k) dt'} \quad (2.62)$$

Inicialmente, el sistema viene descrito por el orbital atómico Φ_i^A , que corresponde a la forma asintótica de ϕ_i . A bajas velocidades, el sistema se comporta adiabáticamente, es decir, la función de onda electrónica se va adaptando en cada instante t a los pequeños cambios del potencial nuclear; cuando aumenta la velocidad, se producen transiciones no adiabáticas entre distintos orbitales moleculares, y los coeficientes a_k con $k \neq i$ son distintos de cero, de forma que la función de onda total del sistema llega a ser una superposición de varios estados moleculares.

2.2.3. Acoplamientos no adiabáticos.

Las reacciones de captura electrónica, inducidas por transiciones entre los estados moleculares, se producen cuando los orbitales que describen el estado final del sistema, disocian en orbitales atómicos del proyectil. De esta forma, al elegir una base de funciones moleculares, autofunciones del Hamiltoniano electrónico de la cuasimolécula, los acoplamientos entre las diferentes funciones del desarrollo, representan transiciones entre los estados del sistema.

De la ecuación (2.62) se deduce que la importancia de estas transiciones viene determinada por los valores de las integrales $\langle \phi_k | -i \frac{\partial}{\partial t} | \phi_j \rangle$, llamadas acoplamientos dinámicos o no adiabáticos, y de las diferencias de energía ($\epsilon_j - \epsilon_k$); cuando estas diferencias son grandes, las fases $e^{-i \int_0^t (\epsilon_j - \epsilon_k) dt'}$ oscilan rápidamente y el efecto de los acoplamientos dinámicos se cancela al integrar el sistema (2.62) a lo largo de la trayectoria. En el método *close-coupling* se restringe la expansión molecular a aquellos estados cuyos acoplamientos con

el canal de entrada no se cancelan por la diferencia de fases.

Ya que t viene dado por la expresión $t = Z/v$, donde Z es la coordenada nuclear, cuando se incrementa la velocidad v , los acoplamientos aumentan, y las fases decrecen; por tanto, las transiciones no adiabáticas son más significativas a altas velocidades. En la práctica, esto requiere aumentar la base de funciones en la que se realiza la expansión *close-coupling* de la función de onda del sistema.

Mientras la ecuación iconal (2.53) y las condiciones de contorno (ecuaciones (2.54) y (2.57)), se expresan en el sistema de referencia fijo o de laboratorio, X, Y, Z , los estados moleculares se calculan en el sistema rotante o molecular X', Y', Z' . En el primero, el eje Z se establece en la dirección de \hat{v} y el eje X , en la dirección de \hat{b} ; en el segundo, el eje Z' coincide con la dirección del eje internuclear \hat{R} , con lo que el sistema gira durante la colisión (ver figura 2.3). Considerando la expresión que describe la trayectoria:

$$t = \frac{Z}{v} = \frac{\sqrt{(R-b)^2}}{v} \quad (2.63)$$

el operador de derivación tiene la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \mathbf{v} \cdot \nabla_R = v \frac{\partial}{\partial Z} = \frac{Zv}{R} \frac{\partial}{\partial Z'} - \frac{bv}{R} \frac{\partial}{\partial X'} \quad (2.64)$$

donde Z' y X' son las coordenadas nucleares en el sistema de referencia molecular. Expresando las derivadas $\frac{\partial}{\partial Z'}$ y $\frac{\partial}{\partial X'}$ en función de R y θ :

$$\frac{\partial}{\partial Z'} = \frac{\partial}{\partial R}; \quad \frac{\partial}{\partial X'} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{1}{R} iL_{y'} \quad (2.65)$$

los acoplamientos obtenidos son:

$$\left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| \phi_j \right\rangle = \frac{tv^2}{R} \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \phi_j \right\rangle - \frac{bv}{R^2} \langle \phi_k | iL_{y'} | \phi_j \rangle \quad (2.66)$$

donde $L_{y'}$ es la componente Y' del momento angular electrónico:

$$iL_{y'} = z' \frac{\partial}{\partial x'} - x' \frac{\partial}{\partial z'} \quad (2.67)$$

Los acoplamientos dinámicos de la ecuación (2.66) tienen dos componentes:

- Acoplamiento radial: corresponde al primer término de la ecuación, $\langle \phi_k | \frac{\partial}{\partial R} | \phi_j \rangle$, y es debido al cambio de los estados moleculares cuando varía la distancia internuclear. Una situación en la que se producen acoplamientos radiales notables es cuando existe un cruce evitado entre dos curvas de energía, ϵ_j y ϵ_{j+1} , a una distancia $R = R_0$; la diferencia de energía $\epsilon_{j+1} - \epsilon_j$ tiene un valor mínimo, luego las transiciones entre los estados moleculares involucrados, ϕ_j y ϕ_{j+1} , son importantes cerca del cruce, ocurriendo incluso que los orbitales intercambian su carácter. Si llamamos δ a la anchura del cruce evitado, tenemos $\phi_j(R_0 + \delta/2) \simeq \pm \phi_{j+1}(R_0 - \delta/2)$, lo que produce un aumento del acoplamiento radial.
- Acoplamiento rotacional: corresponde al segundo término de la ecuación, $\langle \phi_k | iL_{y'} | \phi_j \rangle$, y se produce al girar el eje internuclear un pequeño ángulo θ sobre el eje Y' . El efecto físico es dejar el electrón en un orbital que es una superposición de otros dos definidos en el sistema de referencia rotante.

2.2.4. Bases diabáticas.

Como ya hemos señalado, la efectividad de los acoplamientos dinámicos se incrementa al aumentar la velocidad; esto implica que a velocidades moderadamente altas se debe incluir un gran número de estados adiabáticos en la expansión molecular. Ésta puede converger más rápidamente, si se cambian los estados adiabáticos ϕ_j por otro conjunto de funciones, que son combina-

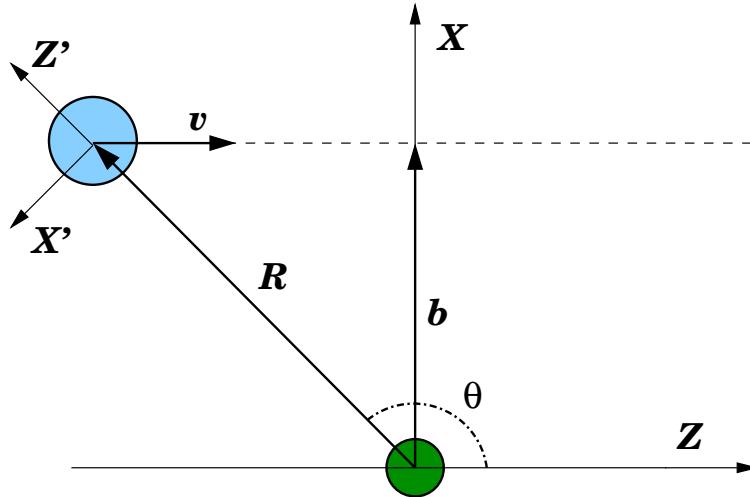


Figura 2.3: Sistemas de referencia y parámetros semiclásicos.

ciones lineales de éstos y que se llaman estados *diabáticos*. La expansión de la función de onda en la nueva base diabática, $\{\phi_j^d\}$, tiene la forma:

$$\Psi^d(\mathbf{r}, t) = \sum_j a_j^d(t) \phi_j^d(\mathbf{r}, R) e^{-i \int_0^t H_{jj}^d dt'} \quad (2.68)$$

donde $\phi_j^d(\mathbf{r}, R)$ no son autofunciones del Hamiltoniano electrónico y los elementos H_{jj} tienen la forma:

$$H_{jj}^d = \langle \phi_j^d | H_{\text{elec}} | \phi_j^d \rangle \quad (2.69)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales de la ecuación (2.62) queda:

$$i \frac{da_k^d}{dt} = \sum_j \left\langle \phi_k^d \left| H_{\text{elec}} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \phi_j^d \right\rangle a_j^d e^{-i \int_0^t (H_{jj}^d - H_{kk}^d) dt'} \quad (2.70)$$

El concepto de estados diabáticos se explica más fácilmente al considerar el caso de dos curvas de energía que evitan el cruce en función de la distancia internuclear. En las cercanías de un cruce evitado estrecho, las funciones de onda moleculares cambian de forma muy abrupta, y el acoplamiento radial es muy grande, lo que puede causar dificultades numéricas para resolver el sistema de ecuaciones (2.62). En la representación diabática, las curvas de energía $H_{11} = \langle \phi_1 | H_{\text{elec}} | \phi_1 \rangle$ y $H_{22} = \langle \phi_2 | H_{\text{elec}} | \phi_2 \rangle$ pueden cruzarse. Los nuevos estados se construyen de forma que el acoplamiento radial se cancele y el acoplamiento de potencial sea suave. Esta es la definición [67] que se ha empleado en el apartado 2.1.4 para obtener el sistema de ecuaciones diferenciales (2.39).

Ya que los acoplamientos de potencial de la ecuación (2.69) no dependen de la velocidad, a altas energías de impacto, éstos se cancelan por las fuertes oscilaciones de las diferencias de fase. De esta forma, en el caso de existir cruces evitados estrechos entre dos curvas de energía, ϵ_j y ϵ_{j+1} , se puede definir una nueva base diabática, $\{\phi_j^d, \phi_{j+1}^d\}$, imponiendo que el pico del acoplamiento radial desaparezca. A altas velocidades estos cruces son atravesados *diabáticamente*, es decir, las transiciones entre los estados diabáticos son pequeñas ya que los acoplamientos electrónicos residuales no son efectivos a altas velocidades y, al no haber transiciones entre los nuevos estados, éstos pueden ser eliminados de la expansión molecular. Por tanto, empleando estas bases diabáticas se simplifica el mecanismo de colisión. En la referencia [25] se pueden encontrar desarrollados distintos tipos de bases diabáticas, y en [72], una exposición detallada del método de diabatización de estados en cruces evitados muy estrechos y suavizado de acoplamientos, implementado por nuestro grupo.

2.2.5. Factores de traslación. El factor de traslación común.

La aproximación molecular en colisiones atómicas presenta dos dificultades que no se pueden eliminar sin modificar la expansión (2.60). Uno de estos problemas es la existencia de acoplamientos que no se anulan cuando $R \rightarrow \infty$; el otro es la dependencia de las secciones eficaces del origen de coordenadas electrónicas elegido para calcular los acoplamientos. Estas dificultades proceden de ignorar los TFs y son conocidas como *problema de transferencia de momento* [73].

El problema radica en la aparición de las fases $D^{A,B}$, llamados *factores de traslación* (TF), en las condiciones iniciales (2.54) y (2.57), que representan el movimiento traslacional de los electrones junto a cada núcleo. Sin embargo, cuando se emplea una expansión molecular, cada función de base verifica la siguiente condición:

$$\phi_k(\mathbf{r}, R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \phi_k^{A,B}(\mathbf{r}_{a,b}) \quad (2.71)$$

que no contiene ningún factor de traslación.

En teoría, la base de funciones moleculares en la que se expande $\Psi(\mathbf{r}, t)$ es una base completa, por lo que la expansión (2.60) debe ser capaz de cumplir cualquier condición inicial. Sin embargo, en la práctica, la expansión se trunca de forma que no incluye funciones del continuo, con lo que no puede reproducir TFs.

Un método usado ampliamente para modificar la expansión molecular, consiste en multiplicar todas las funciones de base por un mismo factor llamado *factor de traslación común* (CTF), consiguiendo que cada una de las funciones cumpla las condiciones de contorno asintóticas. Este método fue propuesto por primera vez en 1969 [74], y ha sido empleado en multitud de trabajos e implementado por nuestro grupo (ver por ejemplo [75], [76]). El CTF tiene la forma:

$$D(\mathbf{r}, t) = e^{[iU(\mathbf{r}, t)]} \quad (2.72)$$

con lo que al multiplicar todas las funciones de base por $D(\mathbf{r}, t)$ la nueva expansión de $\Psi(\mathbf{r}, t)$ queda:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{[iU(\mathbf{r}, t)]} \sum_j a_j(t) \phi_j(\mathbf{r}, R) e^{-i \int_0^t \epsilon_j dt'} \quad (2.73)$$

y al sustituir esta expansión en la ecuación iconal (2.53), se obtiene un nuevo sistema de ecuaciones diferenciales:

$$i \frac{da_k}{dt} = \sum_j \left\langle \phi_k e^{[iU(\mathbf{r},t)]} \left| H_{\text{elec}} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \phi_j e^{[iU(\mathbf{r},t)]} \right\rangle a_j e^{-i \int_0^t (\epsilon_j - \epsilon_k) dt'} \quad (2.74)$$

Asintóticamente, la función $U(\mathbf{r}, t)$ verifica las condiciones:

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty, r_a \text{ finito}} U &= -p\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} p^2 v^2 t \\ \lim_{R \rightarrow \infty, r_b \text{ finito}} U &= q\mathbf{v} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} q^2 v^2 t \end{aligned} \quad (2.75)$$

y se define por medio de $f(\mathbf{r}, R)$:

$$U(\mathbf{r}, t) = f(\mathbf{r}, R) \mathbf{v} \cdot \mathbf{r} - \frac{1}{2} f^2(\mathbf{r}, R) v^2 t \quad (2.76)$$

siendo ésta una función de corte formada por una combinación de coordenadas nucleares y electrónicas, que cumple las propiedades asintóticas de (2.15), y tiene la forma de (2.16).

Desarrollando el término que corresponde al acoplamiento corregido por factor de traslación de la ecuación (2.74) obtenemos la expresión:

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_k e^{[iU(\mathbf{r},t)]} \left| H_{\text{elec}} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \phi_j e^{[iU(\mathbf{r},t)]} \right\rangle &= \left\langle \phi_k \left| H_{\text{elec}} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| \phi_j \right\rangle \\ &- i \left\langle \phi_k \left| \frac{1}{2} \nabla^2 U + \nabla U \cdot \nabla \right| \phi_j \right\rangle + \left\langle \phi_k \left| \frac{1}{2} (\nabla U)^2 + \frac{\partial U}{\partial t} \right| \phi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (2.77)$$

donde el primer término es el acoplamiento sin corregir, y el segundo y tercero son las correcciones proporcionales a v y v^2 respectivamente. Éstas últimas son despreciables a bajas energías, por lo que no se consideraron en el tratamiento cuántico, y sí en el semiclásico.

La inclusión del CTF en el método empleado, consigue solucionar los problemas expuestos. Además se consigue calcular una sección eficaz de captura electrónica independiente del origen de coordenadas electrónico. Por último, hemos de destacar un aspecto importante, que consiste en la fácil generalización de este método a bases diabáticas y sistemas polieletrónicos.

2.2.6. Probabilidades de transición y secciones eficaces.

Para una reacción de captura electrónica, la probabilidad de transición desde un estado ϕ_i a cada estado ϕ_j , viene dada por los coeficientes a_j a través de la expresión:

$$P_{ij}(b, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \phi_j(r) D^j(r, t) | \Psi \rangle|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} |a_j(t = \infty, b, v)|^2 \quad (2.78)$$

para un valor del parámetro de impacto b y una velocidad dada. A partir de estas probabilidades de transición se obtiene la sección eficaz para cada velocidad [23]:

$$\sigma_{ij}(v) = 2\pi \int_0^\infty b P_{ij}(b, v) db \quad (2.79)$$

Recordemos que el cálculo de estas secciones eficaces es el objetivo final de este trabajo, ya que es una magnitud comparable con las medidas experimentales.

Para calcular probabilidades de transición y secciones eficaces de intercambio de carga empleamos una modificación del programa PAMPA [77]; éste integra el sistema de ecuaciones diferenciales (2.74) mediante el método de Burlisch-Stoer [78], obteniendo los coeficientes a_k . Finalmente, se resuelve la ecuación (2.79) mediante el método de Simpson, para obtener las secciones eficaces. Siendo Z la coordenada nuclear, los valores de $|a_k(Z, b)|^2$ nos proporcionan las llamadas *historias de colisión*. Éstas describen la variación de la población electrónica de los estados involucrados en la colisión a lo largo de la coordenada Z , para una velocidad y parámetro de impacto dados.

Una vez calculadas las probabilidades de transición para varias velocidades y parámetros de impacto, el programa las integra para obtener finalmente las secciones eficaces de captura electrónica.

2.3. Relación entre los métodos cuántico y semiclásico.

La introducción de la CRC en el formalismo cuántico, y del CTF en el semiclásico, permite superar las deficiencias de ambos métodos, consiguiendo que la expansión *close-coupling* de la que se parte, cumpla las condiciones de contorno; así se consiguen resolver los problemas surgidos por el comportamiento asintótico de los acoplamientos. La conexión entre ambas aproximaciones se establece empleando la aproximación iconal (ver apartado 2.2.1) y considerando una velocidad constante e igual para todos los estados [79].

Recordemos que la función de onda total del sistema se expande en un conjunto de funciones moleculares, en términos de funciones electrónicas $\phi_k(\mathbf{r}, \xi)$ y nucleares $\chi_k^J(\boldsymbol{\xi})$, según la ecuación (2.23). Si se aplica la aproximación iconal a las funciones nucleares que describen el movimiento relativo tenemos [23]:

$$\chi_k^J(\boldsymbol{\xi}) = c_k(l, b) e^{[iS_k(\boldsymbol{\xi})]} \quad (2.80)$$

donde $S_k(\boldsymbol{\xi})$ viene dada por la integral del momento a lo largo de una trayectoria clásica; ésta se define en función del parámetro de impacto $b = J/\mu v$, para cada valor de k y J :

$$S_k(\boldsymbol{\xi}) = \int \mu v_k dl \quad (2.81)$$

A continuación suponemos que la velocidad es constante a lo largo de la trayectoria, y que tiene el mismo valor para todos los estados. En el rango de energías en que el método semiclásico es aplicable, la energía de impacto del proyectil es considerablemente elevada, de forma que las pequeñas diferencias de energía entre canales son despreciables frente a la energía cinética del sistema, por lo que podemos despreciar la variación de v_k a lo largo de l , realizando la aproximación $v_k = v$ para todos los canales. La ecuación (2.81) queda:

$$S_k = \mu \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\xi} \quad (2.82)$$

Sustituyendo la expresión que define la coordenada de reacción (2.18) en la ecuación anterior, y el resultado en (2.80), obtenemos:

$$\chi_k^J(\boldsymbol{\xi}) = c_k(l, b) e^{[i\mu \mathbf{v} \cdot \mathbf{R}]} e^{[i\mathbf{v} \cdot \mathbf{s}]} \quad (2.83)$$

donde la función \mathbf{s} viene dada por (2.19). Sustituyendo (2.83) en la ecuación de Schrödinger, a orden $\mathcal{O}(\mu^0)$ obtenemos:

$$\left[H_{\text{elec}} - i v \frac{\partial}{\partial l} \right] \Psi = 0 \quad (2.84)$$

donde la función de onda total Ψ se expresa en términos de las funciones nucleares definidas en la ecuación (2.83) y de las funciones electrónicas $\{\phi_k\}$:

$$\Psi(\mathbf{r}, l, b) = e^{[i\mathbf{v} \cdot \mathbf{s}]} \sum_k c_k(l, b) \phi_k(\mathbf{r}, R) \quad (2.85)$$

Si se define una trayectoria rectilínea con un "tiempo" semiclásico $t = l/v$, desde la ecuación (2.84) obtenemos la ecuación iconal (2.53), donde Ψ viene

dada por la expansión habitual, considerando el factor de traslación (ecuación (2.73)). De esta forma, empleando la aproximación (2.82), se verifica que el empleo de funciones nucleares descritas en función de una CRC, es equivalente a multiplicar las funciones de onda electrónicas por un CTF en el método semiclásico, de tal forma que se cumple:

$$e^{[i\mathbf{v}\cdot\mathbf{s}]} = e^{[iU]} \quad (2.86)$$

donde \mathbf{s} y U se definen por medio de una función de corte $f(\mathbf{r}, R)$, y tienen la forma de las ecuaciones (2.19) y (2.76), respectivamente.

Por último, comparando las secciones eficaces cuántica y semiclásica definidas en las ecuaciones (2.46) y (2.79), se pueden relacionar las probabilidades de transición calculadas aplicando los dos formalismos:

$$|S_{ij}^J|^2 = P_{ij}(b) \quad (2.87)$$

Según esto, el estudio de las probabilidades de transición en las regiones de solapamiento de ambos métodos, debe proporcionar una prueba, más detallada que la comparación entre las secciones eficaces, para medir la equivalencia entre los resultados obtenidos mediante el empleo de los dos formalismos.

2.4. Método close-coupling en coordenadas hiperesféricas.

2.4.1. Introducción y elementos del método HSCC.

Para tratar la captura electrónica de uno de los sistemas considerados en esta tesis, la colisión entre el ion Ne^{10+} y el átomo de hidrógeno, se empleó un método denominado close-coupling en coordenadas hiperesféricas (HSCC). El HSCC ha sido ampliamente usado en una gran variedad de sistemas de tres cuerpos [26], obteniendo resultados que generalmente están en buen acuerdo con los experimentales.

Los primeros trabajos que emplearon este método, trataban sistemas monoatómicos con dos electrones (ver por ejemplo [80, 81]), en los que se obtenían únicamente resultados cualitativos. Sin embargo, en las últimas décadas, la aproximación HSCC se emplea para obtener datos cuantitativos exactos de secciones eficaces en el tratamiento de colisiones que involucran tres cuerpos, cualesquiera que sean sus masas.

En este trabajo se emplea el método HSCC (ver por ejemplo [54]) para

calcular secciones eficaces de captura electrónica total y parciales en un sistema de tres partículas, dos núcleos y un electrón, como es la colisión entre Ne^{10+} y $\text{H}(1s)$. Para colisiones de este tipo, el proceso se describe en términos del sistema del centro de masas.

Empleando como siempre unidades atómicas, las masas de las tres partículas de la cuasimolécula $(\text{NeH})^{10+}$ se designan por m_1 , m_2 y m_3 . De esta forma, se pueden definir tres conjuntos equivalentes de coordenadas de Jacobi, tal como ocurría en el método CRC, anteriormente tratado. Los tres sistemas de coordenadas de Jacobi se muestran en la figura 2.4. (Por conveniencia se realizará un cambio de notación en las coordenadas de Jacobi con respecto a los capítulos anteriores).

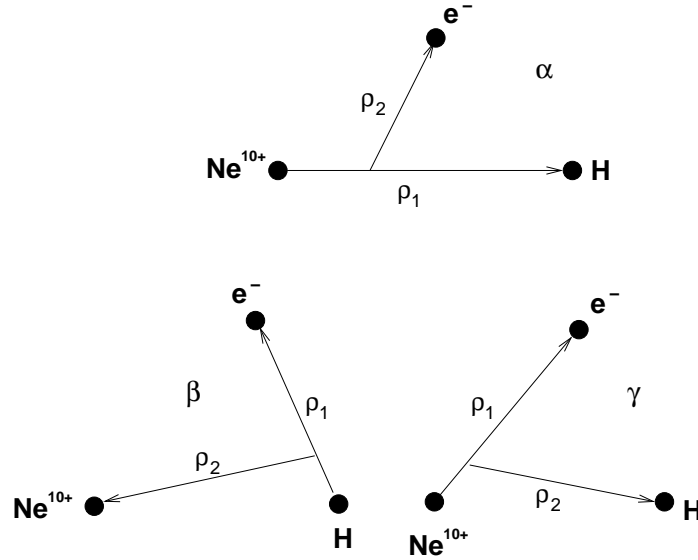


Figura 2.4: Los tres sistemas equivalentes de coordenadas de Jacobi.

En el sistema molecular o primer conjunto de coordenadas de Jacobi (sistema α en la figura 2.4), se define el vector ρ_1 desde el núcleo Ne^{10+} al átomo H , siendo μ_1 la masa relativa asociada; el vector ρ_2 , que va desde el centro de masas del Ne^{10+} y el H al electrón lleva asociada la masa relativa μ_2 . Definimos el hiperradio \mathbb{R} y el hiperángulo ϕ como

$$\mathbb{R} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu} \rho_1^2 + \frac{\mu_2}{\mu} \rho_2^2} \quad (2.88)$$

y

$$\tan \phi = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{\rho_2}{\rho_1}} \quad (2.89)$$

donde μ tiene un valor arbitrario. En este trabajo elegimos $\mu = \mu_1$, de forma que el hiperradio \mathbb{R} toma un valor muy similar a la distancia internuclear entre los dos átomos implicados en la colisión; en concreto, de la ecuación (2.88) se deduce que esta diferencia es del orden $\sqrt{\mu_2/\mu_1}$. Puesto que

$$\mu_1 = \frac{m_{\text{Ne}}m_{\text{H}}}{m_{\text{Ne}} + m_{\text{H}}} \quad \text{y} \quad \mu_2 = \frac{(m_{\text{Ne}} + m_{\text{H}})m_{\text{e}}}{m_{\text{Ne}} + m_{\text{H}} + m_{\text{e}}} \simeq m_{\text{e}}, \quad (2.90)$$

la diferencia entre el valor del hiperradio y la distancia internuclear es aproximadamente la raíz cuadrada de la masa del electrón sobre la masa reducida de las dos partículas pesadas. Por último, se define el ángulo θ como el ángulo que forman los dos vectores de Jacobi, ρ_1 y ρ_2 . El rango de variación de ϕ es entre 0 y $\pi/2$, mientras que θ varía de 0 a π .

De forma análoga a como hemos definido \mathbb{R} y ϕ en el primer conjunto de coordenadas α , éstos se definen en los otros dos sistemas de coordenadas, comprobándose que \mathbb{R} es independiente del conjunto elegido para definirlo. La definición del hiperradio puede considerarse como un caso particular de una coordenada de reacción (ver [28, 79]); en particular, a primer orden en $1/\mu$ encontramos:

$$\mathbb{R}^2 = \rho_1^2 + \frac{1}{\mu}\rho_2^2 \quad (2.91)$$

que es similar al módulo de la definición (2.18) de la CRC.

2.4.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger.

Una vez extraído el movimiento del centro de masas del sistema de tres partículas, la función de onda ψ , solución de la ecuación de Schrödinger depende de seis coordenadas, las componentes los vectores ρ_1 y ρ_2 . Cuando se introducen el cambio de variable definido por las transformaciones (2.88) y (2.89), es conveniente introducir la función de onda reescalada Ψ , de manera que en la ecuación de Schrödinger no aparezcan términos cruzados de derivadas de primer orden. Definimos esta función reescalada en la forma:

$$\Psi(\mathbb{R}, \Omega, \hat{\omega}) = \psi(\mathbb{R}, \Omega, \hat{\omega})\mathbb{R}^{3/2} \sin \phi \cos \phi \quad (2.92)$$

y efectuando el cambio de variables, la ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbb{R}} \mathbb{R}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbb{R}} + \frac{15}{8} + H_{\text{ad}}(\mathbb{R}, \Omega, \hat{\omega}) - \mu \mathbb{R}^2 E \right) \Psi = 0 \quad (2.93)$$

En esta expresión, las variables elegidas para expresar la función de onda son: $\Omega \equiv \{\phi, \theta\}$, denota el conjunto formado por el hiperángulo ϕ definido en (2.89) y el ángulo θ entre los vectores ρ_1 y ρ_2 ; $\hat{\omega}$ denota los tres ángulos

de Euler $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}$ del sistema de ejes molecular con respecto al sistema fijo o de laboratorio. El sistema de referencia fijo en la molécula se define con el eje z' a lo largo del eje internuclear, y el eje y' perpendicular al plano de colisión. H_{ad} es el Hamiltoniano adiabático definido según [26]:

$$H_{\text{ad}}(\mathbb{R}, \Omega, \hat{\omega}) = \frac{\Lambda^2}{2} + \mu \mathbb{R} C(\Omega) \quad (2.94)$$

donde Λ^2 es el cuadrado del operador momento angular total en coordenadas hiperesféricas:

$$\Lambda^2 = -\frac{d^2}{d\phi^2} + \frac{l_1^2(\hat{\rho}_1)}{\cos^2 \phi} + \frac{l_2^2(\hat{\rho}_2)}{\cos^2 \phi} - \frac{1}{4} \quad (2.95)$$

siendo $l_{1,2}^2$ los correspondientes operadores de momento angular. C/\mathbb{R} es la interacción culombiana total entre las tres partículas, que en nuestro caso toma la forma:

$$C(\phi, \theta) = \frac{Z_{\text{Ne}} Z_{\text{H}}}{\cos \phi^\alpha} - \frac{Z_{\text{H}}}{\cos \phi^\beta} \sqrt{\frac{m_e m_{\text{H}}}{\mu(m_e + m_{\text{H}})}} - \frac{Z_{\text{Ne}}}{\cos \phi^\gamma} \sqrt{\frac{m_e m_{\text{Ne}}}{\mu(m_e + m_{\text{Ne}})}} \quad (2.96)$$

con los ángulos $\phi^{\alpha, \beta, \gamma}$ definidos mediante (2.89) a partir de los tres sistemas de Jacobi de la figura 2.4.

Para resolver la ecuación (2.93), se expande la función de onda (2.92) en términos de las funciones de rotación normalizadas y simetrizadas \tilde{D} y de las funciones de base adiabáticas $\Phi_{\nu I}(\mathbb{R}; \Omega)$, de forma similar a las ecuaciones (2.23) y (2.32):

$$\Psi(\mathbb{R}, \Omega, \hat{\omega}) = \sum_{\nu} \sum_I F_{\nu I}(\mathbb{R}) \Phi_{\nu I}^A(\mathbb{R}, \Omega) \tilde{D}_{IM}^J(\hat{\omega}) \quad (2.97)$$

donde ν es el índice del canal correspondiente. Si se elige el eje z' sobre el vector de Jacobi ρ_1 y las tres partículas definen el plano $x'z'$, M es la proyección del momento angular total J sobre el eje z del sistema fijo en el espacio e I es el valor absoluto de la proyección de J sobre el eje molecular z' . Para el caso $M = 0$ las funciones de rotación \tilde{D} son proporcionales a los armónicos esféricos $Y_{IM}(\omega_2, \omega_1)$ que hemos empleado en (2.32).

En el sistema molecular, el operador Λ^2 se descompone según

$$\Lambda^2 = T_0 + T_1 + T_2 - 1/4 \quad (2.98)$$

donde

$$T_0 = -\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - \frac{1}{\sin^2 \phi \cos^2 \phi \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \quad (2.99)$$

Las expresiones para T_1 y T_2 pueden encontrarse en [26]. Estos operadores verifican:

$$(\tilde{D}_{IM_J}^J | T_1 | \tilde{D}_{I'M_J}^J) = \left[I^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \phi \cos^2 \phi \sin^2 \theta} - \frac{2}{\cos^2 \phi} \right) + J(J+1) \left(\frac{1}{\cos^2 \phi} \right) \right] \delta_{II'}, \quad (2.100)$$

$$(\tilde{D}_{IM_J}^J | T_2 | \tilde{D}_{I'M_J}^J) = \gamma_{II+1}^J h_{II+1} \delta_{I'I+1} + \gamma_{II-1}^J h_{II-1} \delta_{I'I-1} = \bar{T}_2, \quad (2.101)$$

donde la notación $(||)$ indica integración sobre $\hat{\omega}$ y

$$h_{II\pm 1} = \frac{1}{\cos^2 \phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + (I \pm 1) \cot \theta \right), \quad (2.102)$$

$$\gamma_{II+1}^J = -[1 + (\sqrt{2} - 1)\delta_{I0}][(J + I + 1)(J - I)]^{1/2}, \quad (2.103)$$

$$\gamma_{II-1}^J = -[1 + (\sqrt{2} - 1)\delta_{I0}][(J - I + 1)(J + I)]^{1/2}. \quad (2.104)$$

Para simplificar el problema, y debido al hecho de que se ha de emplear un gran número de ondas parciales, el operador Λ^2 se separa en dos partes, cada una de las cuales depende sólo de I o de J , de forma que tendremos

$$(\tilde{D}_{IM_J}^J | T_1 | \tilde{D}_{IM_J}^J) = I^2 T_{1a} + J(J+1) T_{1b}. \quad (2.105)$$

Las funciones de base adiabáticas $\Phi_{\nu I}(\mathbb{R}; \Omega)$ se eligen de forma que satisfacen la ecuación

$$[T_0 + I^2 T_{1a} + 2\mu C \mathbb{R}] \Phi_{\nu I}(\mathbb{R}; \Omega) = 2\mu \mathbb{R}^2 U_{\nu}^I(\mathbb{R}) \Phi_{\nu I}(\mathbb{R}; \Omega). \quad (2.106)$$

En la práctica, los valores de $\Phi_{\nu I}$ se obtienen resolviendo el problema de autovalores en una base de funciones B -spline de dos dimensiones (θ y ϕ) [82], para determinar las curvas de energía potencial adiabáticas $U_{\nu}^I(\mathbb{R})$ para cada I , y un conjunto ortonormal de funciones de base adiabáticas $\Phi_{\nu I}(\mathbb{R}; \phi, \theta)$ que depende paramétricamente de \mathbb{R} . La ventaja de esta separación en I y J es que estas funciones Φ necesitan ser calculadas una sola vez para todas las ondas parciales J incluidas en el cálculo, lo que es de suma importancia ya que el número de ondas parciales necesario para obtener una sección eficaz

convergiendo a cientos e incluso miles.

Las funciones de onda hiperradiales satisfacen las ecuaciones acopladas

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbb{R}} \mathbb{R}^2 \frac{\partial}{\partial \mathbb{R}} + \frac{15}{8} + U_{\lambda I} - \mu \mathbb{R}^2 E \right) F_{\lambda I}(\mathbb{R}) - \frac{\mathbb{R}^2}{2} \sum_{\nu I'} (W_{\lambda I, \nu I'} \delta_{II'} + V_{\lambda I, \nu I'}) F_{\nu I'}(\mathbb{R}) = 0 \quad (2.107)$$

donde U es el potencial adiabático y V es el acoplamiento rotacional entre los canales λ y ν . Los acoplamientos no adiabáticos W vienen dados por la expresión

$$W_{\lambda I, \nu I'}(\mathbb{R}) = 2 \left\langle \Phi_{\lambda I}^A \left| \frac{\partial}{\partial \mathbb{R}} \right| \Phi_{\nu I'}^A \right\rangle \frac{\partial}{\partial \mathbb{R}} + \left\langle \Phi_{\lambda I}^A \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbb{R}^2} \right| \Phi_{\nu I'}^A \right\rangle \quad (2.108)$$

donde los brackets implican integración sobre las coordenadas angulares Ω .

El primer término de la ecuación (2.108) corresponde al acoplamiento radial. Estos acoplamientos radiales se pueden calcular exactamente en la región de los cruces evitados sólo si las funciones adiabáticas se calculan sobre un grid de puntos muy denso. Esto implicaría un cálculo largo y tedioso, lo que se evita mediante el empleo del método de propagación de la matriz \mathcal{R} [83] combinado con la técnica SVD (*slow-smooth variable discretization*) [84] para resolver las ecuaciones acopladas. Para ello se divide el hiperradio en sectores y se propaga la matriz \mathcal{R} , que inicialmente tiene el valor cero a $\mathbb{R} = 0$, de un sector a otro. El cálculo de soluciones y la propagación se realiza hasta valores grandes de \mathbb{R} para obtener la matriz \mathcal{R} a valores asintóticos del hiperradio, donde los canales hiperesféricos correlacionan con varios estados atómicos y las funciones $F_{\nu I'}(\mathbb{R})$ se convierten en soluciones asintóticas del problema. El método de propagación de la matriz \mathcal{R} es una forma estable y eficiente para resolver el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas [85], ya que, a diferencia de la función de onda, no hay funciones de incremento o decrecimiento exponencial en la propagación.

Como hemos dicho anteriormente, este método se combina con la técnica SVD empleada en cada sector o intervalo, donde el hamiltoniano varía ligeramente con \mathbb{R} . Usando el método SVD, no hay necesidad de calcular los acoplamientos no adiabáticos, ya que sus efectos son implícitamente incorporados en los elementos de la matriz de solapamiento de los canales adiabáticos a diferentes valores del hiperradio \mathbb{R} . El cálculo de los solapamientos también sería tedioso de no ser porque la matriz de solapamiento necesita calcularse una sola vez debido a que los canales adiabáticos son independientes del momento angular total J .

2.4.3. Diabatización de estados.

Para eliminar canales acoplados débilmente con los canales dominantes, y así reducir el número de funciones de base en el cálculo se emplea el método de diabatización descrito en [86].

Las representaciones diabática y adiabática están relacionadas por la transformación unitaria

$$\Phi^D = C\Phi^A \quad (2.109)$$

donde Φ^D denota las funciones de los canales diabáticos y C es la matriz de transformación unitaria, que se elige como la solución de la ecuación linear [67]

$$\frac{dC}{d\mathbb{R}} - CP = 0 \quad (2.110)$$

donde P es la matriz de acoplamientos radiales:

$$P_{\lambda\nu} = \left\langle \Phi_\lambda^A \left| \frac{d}{d\mathbb{R}} \right| \Phi_\nu^A \right\rangle. \quad (2.111)$$

Como se mencionó en la sección anterior, en el método HSCC se emplea la técnica SVD donde los acoplamientos no adiabáticos (2.108) y en particular, los acoplamientos radiales P , son incluidos implícitamente en los solapamientos entre funciones. De la misma forma, llevamos a cabo la diabatización usando sólo los elementos de la matriz de solapamiento. Específicamente, se aproxima la derivada con respecto al hiperradio \mathbb{R} de las ecuaciones (2.110) y (2.111) por diferencia simple

$$P_{\lambda\nu}(\mathbb{R}) \approx \frac{1}{\Delta\mathbb{R}} [\langle \Phi_\lambda^A(\mathbb{R}) | \Phi_\nu^A(\mathbb{R} + \Delta\mathbb{R}) \rangle - \langle \Phi_\lambda^A(\mathbb{R}) | \Phi_\nu^A(\mathbb{R}) \rangle]. \quad (2.112)$$

De la misma forma tenemos

$$\frac{dC_{\lambda\nu}}{d\mathbb{R}} \approx \frac{1}{\Delta\mathbb{R}} [C_{\lambda\nu}(\mathbb{R} + \Delta\mathbb{R}) - C_{\lambda\nu}(\mathbb{R})]. \quad (2.113)$$

Así, la ecuación (2.110) pasa a ser

$$C_{\lambda\nu}(\mathbb{R} + \Delta\mathbb{R}) \approx \sum_{\mu} C_{\lambda\mu}(\mathbb{R}) \langle \Phi_\mu^A(\mathbb{R}) | \Phi_\nu^A(\mathbb{R} + \Delta\mathbb{R}) \rangle. \quad (2.114)$$

y la matriz de transformación C se puede obtener a través de los elementos de la matriz de solapamiento. En la práctica, se diabatizan sólo los cruces evitados anchos para lo que se limita el sumatorio de la ecuación (2.114) a

unos pocos canales, los cuales presentan los mayores solapamientos. Se eligen aquellos cuyo solapamiento es mayor a un cierto parámetro α que, típicamente es igual a 0.2.

La diabatización se debe comenzar desde distancias suficientemente grandes, de forma que se pueda tener la condición inicial de que C sea igual a la matriz identidad. Una vez que se ha obtenido la base diabática, se lleva a cabo el método HSCC reemplazando las funciones adiabáticas de la ecuación (2.97) por la nueva base. La principal ventaja de este procedimiento es que somos capaces de eliminar canales débilmente acoplados con los canales principales, que son aquellos que están fuertemente acoplados con el canal de entrada y entre sí.

2.5. Extensión al caso polielectrónico. Metodología.

Una vez expuestos los fundamentos teóricos en los que se basa nuestro cálculo, hemos de generalizar estas aproximaciones para un sistema polielectrónico. La generalización de los dos métodos requiere que la función de onda del sistema sea antisimétrica con respecto al intercambio de las coordenadas de dos electrones.

En el formalismo cuántico basta definir en la CRC de la ecuación (2.18), una función $\mathbf{s}(\mathbf{r}_\alpha, R)$ que tiene la forma:

$$\mathbf{s}(\mathbf{r}_\alpha, R) = \sum_{\alpha=1}^{\text{Nelec}} \left[f(\mathbf{r}_\alpha, R) \mathbf{r}_\alpha - \frac{1}{2} f^2(\mathbf{r}_\alpha, R) \mathbf{R} \right] \quad (2.115)$$

con una expansión de la función de onda total, en términos de funciones moleculares polielectrónicas:

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha, \boldsymbol{\xi}) = \sum_k \chi_k^J(\boldsymbol{\xi}) \phi_k(\mathbf{r}_\alpha, \boldsymbol{\xi}) \quad (2.116)$$

De esta forma, la función de onda es antisimétrica y cumple las condiciones de contorno. En el formalismo semiclásico, la extensión al caso polielectrónico se consigue empleando una función simétrica para el CTF:

$$U(\mathbf{r}_\alpha, t) = \sum_{\alpha=1}^{\text{Nelec}} \left[f(\mathbf{r}_\alpha, R) \mathbf{v} \cdot \mathbf{r}_\alpha - \frac{1}{2} f^2(\mathbf{r}_\alpha, R) v^2 t \right] \quad (2.117)$$

con la expansión de la función de onda:

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha, t) = \exp[iU(\mathbf{r}_\alpha, t)] \sum_k a_k(t) \phi_k(\mathbf{r}_\alpha, R) e^{i \int_0^t \epsilon_k dt'} \quad (2.118)$$

La mayor dificultad de los sistemas polielectrónicos consiste en evaluar las funciones moleculares polielectrónicas en las que se expande Ψ , ya que la repulsión electrónica impide encontrar soluciones exactas.

La metodología empleada en este trabajo para calcular las funciones moleculares, consiste en desarrollarlas en un conjunto de funciones de base, sobre las que se realiza un cálculo Hartree-Fock para obtener funciones monoeléctricas (orbitales moleculares). Finalmente se construyen funciones polielectrónicas mediante el método de interacción de configuraciones multi-referencial.

2.5.1. Funciones de base.

Tradicionalmente, se han venido utilizando distintos tipos de bases para describir funciones de onda; así, podemos encontrar bases de orbitales elípticos, tipo Slater, Bessel, y Gaussianas, entre otros. Cada uno de estos tipos, es adecuado para describir procesos con distintas condiciones, de tal forma que Gaussianas y Slater describen adecuadamente procesos que involucran funciones ligadas, por lo que son apropiadas para procesos como captura electrónica, mientras que las Bessel, por ejemplo, describen también de forma correcta estados del continuo, por lo que se considera uno de los tipos más adecuado para describir la ionización.

En este trabajo, se emplea una base de Gaussianas cartesianas, que tienen la forma:

$$\psi(l, m, n, \alpha, \mathbf{r}) = N_{\alpha, l, m, n} x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.119)$$

donde n , m y l son enteros positivos que determinan la simetría de la Gaussiana, α es un parámetro no lineal, x , y , z las coordenadas cartesianas relativas al punto en que se centra la Gaussiana, y N la constante de normalización:

$$N_{l, m, n, \alpha} = \left[\left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \frac{(4\alpha)^{l+m+n}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \right] \quad (2.120)$$

La principal ventaja es que todas las integrales que involucran funciones de este tipo pueden calcularse analíticamente.

Las gaussianas tienen formas asintóticas cuya precisión aumenta al incrementarse R ; sin embargo, no verifican correctamente la condición de cúspide

que presentan las funciones exactas cuando $r \rightarrow 0$, y decrecen demasiado rápido cuando $r \rightarrow \infty$. Por esta razón, una base de GTOs compuesta por un pequeño número de funciones, no es adecuada para cálculos moleculares. Ésto puede solucionarse empleando combinaciones lineales de GTOs primitivas, llamadas GTOs contraídas. Estas combinaciones lineales se calculan mediante ajuste por mínimos cuadrados y los coeficientes de contracción correspondientes se eligen de tal forma que reproduzcan algún tipo de orbitales atómicos, como los SCF utilizados en este cálculo.

2.5.2. Método de Hartree-Fock.

El método de Hartree-Fock o del campo autoconsistente (SCF) permite obtener un conjunto de orbitales moleculares ortonormales u orbitales canónicos [87], a partir de un conjunto de funciones de base monoelectrónicas.

En el método Hartree-Fock restringido (RHF) se considera una función de prueba en la que cada orbital molecular φ_p está doblemente ocupado.

$$\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{N!}} \|\varphi_1\alpha(1)\varphi_1\beta(2)\dots\varphi_{N/2}\alpha(N-1)\varphi_{N/2}\beta(N)\| \quad (2.121)$$

donde los delimitadores $\| \ \|$ indican que es un determinante de Slater, siendo N el número de electrones del sistema. Las funciones monoelectrónicas φ_p se expresan como combinaciones lineales de funciones de base:

$$\varphi_p = \sum_{s=1}^n c_{sp}\psi_s \quad (2.122)$$

donde n es el número de funciones de base, con $n > N$. Aplicando el principio variacional:

$$\delta[\langle\Phi_j|H_{\text{elec}}|\Phi_j\rangle] = 0 \quad (2.123)$$

e imponiendo a los orbitales la restricción:

$$\langle\varphi_p|\varphi_q\rangle = \delta_{pq} \quad (2.124)$$

obtenemos un conjunto de ecuaciones que, en notación matricial, tiene la forma:

$$(\mathcal{F} - \mathcal{E}\mathcal{S})\mathcal{C} = 0 \quad (2.125)$$

donde \mathcal{S} es la matriz de solapamiento entre las funciones de base:

$$\mathcal{S}_{pq} = \langle\psi_p|\psi_q\rangle \quad (2.126)$$

\mathcal{E} la matriz diagonal que contiene los correspondientes valores de las energías, \mathcal{C} la matriz de los coeficientes que verifican (2.122) y \mathcal{F} el operador de Fock:

$$\mathcal{F} = \mathcal{H}_c + \mathcal{G} \quad (2.127)$$

donde $\mathcal{H}_c = \mathcal{T} + \mathcal{V}_{iN}$ es la matriz monoelectrónica del Hamiltoniano del core y \mathcal{G} una matriz que describe la repulsión que ejercen los $N - 1$ electrones sobre el electrón p :

$$\mathcal{G}_{st} = \sum_{p=1}^{N/2} \sum_{q,r}^n c_{qp} c_{rp} \left[2 \left\langle \psi_s \psi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_t \psi_r \right\rangle - \left\langle \psi_s \psi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_r \psi_t \right\rangle \right] \quad (2.128)$$

lo que indica que la ecuación de Fock se debe resolver mediante un método iterativo hasta que se alcance la convergencia. De esta forma, podemos obtener tantos orbitales moleculares como funciones de base.

Existe un método análogo al RHF, no empleado en este trabajo, que se aplica a sistemas con al menos un electrón desapareado; éste es el método Hartree-Fock no restringido o UHF, en el que la función de onda se aproxima asociando diferentes orbitales con diferentes funciones de spin, por lo que se obtienen dos ecuaciones seculares con dos operadores de Fock.

2.5.3. Método de interacción de configuraciones multi-referencial.

El objetivo del cálculo es encontrar una solución para la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$H_{\text{elec}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; R) \phi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; R) = \epsilon_j(R) \phi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; R) \quad (2.129)$$

con el Hamiltoniano para un sistema de varios electrones:

$$\begin{aligned} H_{\text{elec}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; R) &= \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} - \frac{Z_B}{r_{iB}} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \\ &= H_{\text{core}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.130)$$

donde ϕ_j se puede expresar como combinación lineal de configuraciones:

$$\phi_j = \sum_m c_{mj} \Phi_m \quad (2.131)$$

que se construyen mediante productos de spin-orbitales:

$$\Phi_m = \sum_{\lambda} d_{m\lambda} \prod_p \chi_p^{\lambda}(\mathbf{r}_p, \sigma_p) \quad (2.132)$$

donde los coeficientes $d_{m\lambda}$ se eligen de tal forma que la configuración Φ_m sea antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones, autofunción de S^2 y S_z , y adaptada a la simetría.

La principal desventaja de este método consiste en que se requiere un número muy elevado de configuraciones para describir un sistema correctamente. Debido a ésto, es muy común llevar a cabo cálculos de interacción de configuraciones en los que se imponen algunas restricciones; estos métodos se conocen como *interacción de configuraciones multirreferencial* (MRCI).

El método comienza con un cálculo RHF-SCF que proporciona un conjunto de orbitales canónicos $\{\varphi_s\}$ solución de la ecuación secular (2.125). Se pueden distinguir dos tipos de orbitales, en función de su ocupación; así, son *orbitales ocupados* los $N/2$ orbitales de más baja energía, y los $n - N/2$ restantes, *orbitales virtuales*.

De esta forma, el proceso realizado en un cálculo MRCI consta de varias etapas:

- Cálculo SCF para obtener un conjunto de orbitales moleculares.
- Definición de un espacio de referencia, formado por un conjunto de configuraciones, construidas mediante productos de spin-orbitales que han sido obtenidos en el cálculo SCF previo. Se seleccionan las configuraciones de referencia que describen con una precisión previamente establecida los estados requeridos.
- Construcción del espacio de configuraciones mediante excitaciones simples y dobles desde las configuraciones de referencia.
- Diagonalizar la matriz \mathcal{H} del Hamiltoniano electrónico en la base de configuraciones.

Mediante este método, implementado en el programa MELD [88], se resuelve la ecuación secular, obteniendo las funciones que describen los estados involucrados en la colisión.

2.5.4. Cálculo numérico de acoplamientos.

En secciones anteriores, se ha realizado una exposición de cómo obtener las energías de los estados ϕ_j . Dichas energías, o más concretamente, la diferencia entre ellas, es uno de los factores que mide la importancia de las transiciones que determinan el valor de la sección eficaz. El otro factor determinante es el valor de los acoplamientos $\langle \phi_k | -i \frac{\partial}{\partial t} | \phi_j \rangle$.

El cálculo de estos acoplamientos se realiza empleando un método de diferenciación numérica implementado por nuestro grupo dentro del programa MELD, [89]. Considerando el caso de los acoplamientos radiales, donde $\frac{\partial}{\partial z'} = \frac{\partial}{\partial R}$, para primer orden en el paso de diferenciación δ , el acoplamiento se puede aproximar como:

$$M_{kj} = \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \phi_j \right\rangle \simeq \frac{1}{\delta R} \langle \phi_k(\mathbf{r}, R) | \phi_j(\mathbf{r}, R + \delta R) \rangle \quad (2.133)$$

El método implica, por tanto, el cálculo de los elementos de la matriz de solapamiento entre funciones evaluadas en dos puntos sucesivos de la distancia internuclear. Las funciones de onda son combinaciones lineales de configuraciones construidas a partir de orbitales moleculares y la evaluación de estos "solapamientos desplazados" entre funciones CI se realiza aplicando [90]:

$$\langle \phi_k(\mathbf{r}, R) | \phi_j(\mathbf{r}, R + \delta R) \rangle = n^{-1} \text{Tr}(D_{kj} S^*) \quad (2.134)$$

donde D_{kj} son los elementos de la matriz de transición entre funciones calculadas en dos puntos sucesivos, S^* es la matriz de solapamiento desplazada en la base de orbitales moleculares y n el número de electrones del sistema.

Por consiguiente, el método requiere efectuar dos cálculos CI por cada punto en que se calcula el acoplamiento, es decir, resolver la ecuación secular $(\mathcal{H}_{elec} - \mathcal{E}S)\mathcal{C} = 0$, en R y $(R + \delta)$. En este trabajo hemos tomado $|\delta| = 10^{-4}$ a.o. El problema radica en que tanto ϕ_k como $-\phi_k$, son soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger electrónica, lo que conlleva una arbitrariedad en el signo de las funciones y también, por tanto, en el de los acoplamientos. Para corregir este problema nuestro grupo ha implementado un algoritmo, que conlleva el cálculo de los elementos diagonales de la matriz de solapamiento desplazada [91]:

$$\langle \phi_k(\mathbf{r}, R) | \phi_k(\mathbf{r}, R + \delta R) \rangle = i_k \quad (2.135)$$

donde i_k es un vector cuyas componentes son $+1$ ó -1 , dependiendo del signo relativo de la función ϕ_k calculada en R y en $R + \delta R$. De esta forma, se sustituye el acoplamiento original por uno corregido, en el que se ha eliminado

la arbitrariedad de signos, M_{kj}^s , de la forma:

$$M_{kj}^s = i_j M_{kj} \quad (2.136)$$

Así se consigue que los acoplamientos entre diferentes estados electrónicos tengan signos coherentes para una geometría nuclear dada.

Para eliminar la arbitrariedad del signo del acoplamiento calculado en dos puntos R_i y R_{i+1} hemos aplicado la teoría desarrollada en [91] que se basa en evaluar los elementos de matriz $\langle \phi_k(R_i) | \phi_j(R_{i+1}) \rangle$, extendiendo para ello las técnicas empleadas en el cálculo de acoplamientos.

Para ilustrar la corrección realizada mediante este método, en la figura 2.5 se muestra un acoplamiento radial antes y después de corregir la incoherencia de signos.

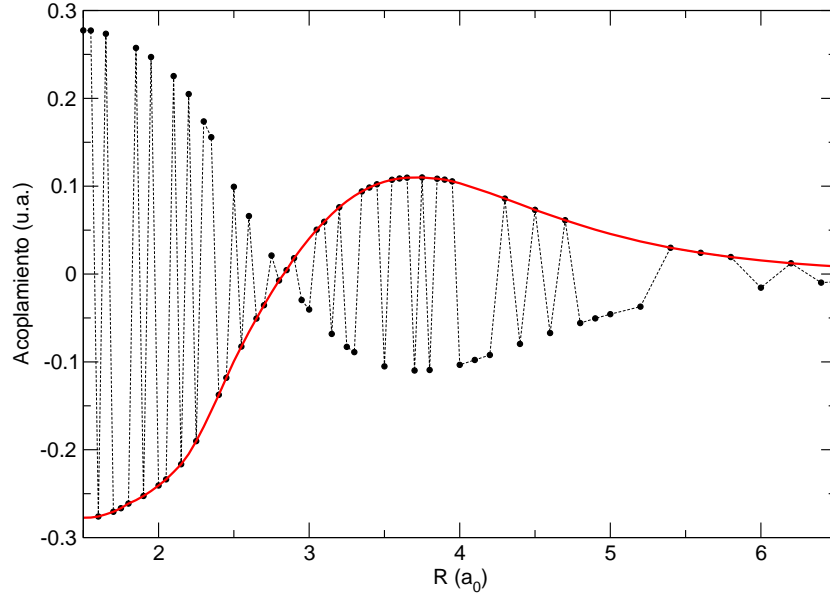


Figura 2.5: Acoplamiento radial entre los estados $1^1\Pi_+ - 6^1\Pi_+$ del sistema $N^{2+} + H(1s)$. • Acoplamiento original. — Acoplamiento corregido.

El cálculo de los acoplamientos rotacionales se realiza de forma totalmente análoga, por tanto, tomando como punto de partida la expresión:

$$\left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial X'} \right| \phi_j \right\rangle \simeq \frac{1}{\delta X'} \langle \phi_k(\mathbf{r}, R) | \phi_j(\mathbf{r}, R + \delta X') \rangle \quad (2.137)$$

se realiza posteriormente el proceso de cálculo y corrección de signos desarrollado anteriormente.

En la sección 2.2.5 se ha expuesto la necesidad de emplear TFs para garantizar que las funciones calculadas cumplan las condiciones de contorno y eliminar la dependencia de la sección eficaz del origen de coordenadas electrónicas. Incluyendo, por tanto, el CTF de (2.72) y (2.76), se llega a las expresiones que definen los nuevos acoplamientos. Se obtiene para el radial:

$$\begin{aligned} \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial Z'} \right| \phi_j \right\rangle' &\simeq \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial Z'} \right| \phi_j \right\rangle \\ &+ \{2g(R) - (g(R))^2 R\} \frac{E_j - E_k}{2} \left\langle \phi_k \left| z_j'^2 \right| \phi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (2.138)$$

y para el rotacional:

$$\left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial X'} \right| \phi_j \right\rangle' \simeq \left\langle \phi_k \left| \frac{\partial}{\partial X'} \right| \phi_j \right\rangle - g(R)(E_j - E_k) \left\langle \phi_k \left| x_j' z_j' \right| \phi_j \right\rangle \quad (2.139)$$

donde $f(\mathbf{r}, R)$ es la función de corte de (2.16) expresada en el sistema de referencia en el que calculan los acoplamientos:

$$f(\mathbf{r}_j, R) = z_j' g(R) \quad (2.140)$$

con $g(R) = \frac{R}{R^2 + \beta^2}$. $z_j'^2$ y $x_j' z_j'$ son los momentos cuadrupolares de transición, que también se calculan con el programa MELD.

CAPÍTULO 3

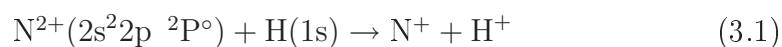
Sistema de colisión $N^{2+} + H$

El primero de los sistemas a tratar es la colisión entre el ion N^{2+} y el átomo de hidrógeno $H(1s)$. Para este sistema se han evaluado secciones eficaces de captura electrónica (CE) totales y parciales, en el rango de energías de 3×10^{-3} eV a 20 keV. Considerando la amplitud de este rango, se han utilizado los dos métodos detallados en el capítulo 2, cuántico y semiclásico, cada uno de ellos en la región adecuada. Asimismo, se han comparado los resultados obtenidos con ambos métodos en la zona de solapamiento, obteniendo excelentes resultados. Partiendo de estas secciones eficaces, se han obtenido los correspondientes *rate coefficients* (constantes de velocidad) en un amplio rango de temperaturas ($10^2 - 10^5$ K). Se ha realizado un completo análisis de estos resultados, y comparado con los datos publicados en trabajos previos.

3.1. Curvas de energía potencial.

La obtención de los datos moleculares necesarios para posteriormente evaluar secciones eficaces, conlleva el cálculo de curvas de energía potencial y acoplamientos no adiabáticos de la cuasimolécula $(NH)^{2+}$.

Los haces de iones utilizados en los experimentos contienen, en principio, una mezcla de proporciones desconocidas del ion N^{2+} en estado fundamental ($2s^2 2p \ ^2P^\circ$) y metaestable ($2s 2p^2 \ ^4P$), con lo que pueden tener lugar las dos reacciones siguientes:





Para determinar qué estados son necesarios para describir estos procesos, comenzamos por estudiar la correlación de los términos atómicos que describen los canales de entrada con los estados moleculares correspondientes; para esto se aplican las reglas de E. Wigner y E. Witmer (1928) [92].

Designando por L_1 y L_2 los números cuánticos de momento angular orbital de los términos atómicos, los valores posibles de M son:

$$M_1 = -L_1, -L_1 + 1, \dots, L_1 \quad \text{y} \quad M_2 = -L_2, -L_2 + 1, \dots, L_2 \quad (3.3)$$

El valor total de la proyección del momento angular sobre el eje de la cuasimolécula, será la suma de las proyecciones de los momentos angulares atómicos:

$$\Lambda = |M_1 + M_2| \quad (3.4)$$

con lo que podrá tomar los valores:

$$0 < \Lambda < L_1 + L_2 \quad (3.5)$$

Así obtenemos los términos correspondientes a $\Lambda = 0, 1, 2 \dots$ que se designan por $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ respectivamente.

En el caso de los términos de simetría Σ , éstos se designan por Σ^+ , cuando la función de onda permanece invariante con respecto a la reflexión en cualquier plano que contenga al eje internuclear, y por Σ^- cuando cambia de signo. Para determinar la simetría \pm de los términos moleculares Σ que correlacionan con un determinado término atómico, se tiene en cuenta que las funciones de onda de la cuasimolécula, para $R \rightarrow \infty$, se pueden describir en forma de productos de funciones de onda de los dos átomos. Para $M_1 = M_2 = 0$ la función de onda total se escribe $\Psi = \Psi_0^{(1)}\Psi_0^{(2)}$. Eligiendo el origen de coordenadas en el primer átomo y el eje Z sobre el eje de la cuasimolécula, una reflexión en el plano vertical XZ equivale al producto de una inversión por una rotación sobre el eje Y . En la inversión, la función $\Psi_0^{(1)}$ se multiplica por $P_1 = \pm(-1)$, siendo ésta la paridad del estado que describe el primer átomo. Considerando el caso particular de un átomo con un sólo electrón, la parte angular de la función de onda del electrón, con $m = 0$, es un factor constante multiplicado por $P_l(\cos\theta)$, donde P_l es un polinomio de Legendre; la rotación sobre el eje Y produce la transformación $\cos\theta \rightarrow -\cos\theta$ y la función $P_l(\cos\theta)$ se multiplica por $(-1)^l$, de tal forma que la función de onda electrónica del átomo $\Psi_0^{(1)}$ se multiplica por $(-1)^{L_1}P_1$. Esto conduce a la conclusión de que la simetría $\Sigma^{+/-}$ se obtiene mediante la ecuación:

$$(-1)^{L_1+L_2}P_1P_2 = \pm 1 \quad (3.6)$$

donde P_1 y P_2 son las paridades de los estados atómicos implicados.

Además, para caracterizar cada estado electrónico de la cuasimolécula, el spin total S , se expresa como suma vectorial de los momentos de spin atómicos. Se cumple:

$$S = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2| \quad (3.7)$$

En la práctica, aunque la cuasimolécula $(\text{NH})^{2+}$ pertenece al grupo $\text{C}_{\infty v}$, la simetría molecular considerada en el cálculo es la del grupo puntual Cs , que es la simetría común del punto inicial y del punto desplazado en el cálculo numérico de los acoplamientos dinámicos (ver sección 2.5.4). El único elemento de simetría existente en este grupo es la reflexión en el plano XZ , siendo éste el plano en el que transcurre la colisión. Debido a esto, los estados de simetría A' son simétricos con respecto a la reflexión en este plano, mientras que los de simetría A'' son antisimétricos respecto de la misma. Por ello, para cada valor no nulo de Λ , denotaremos como Π_+ , Δ_+ los estados que pertenecen a la representación simétrica A' , y como Π_- , Δ_- los que pertenecen a la antisimétrica A'' , donde los subíndices \pm indican la simetría del estado correspondiente con respecto a la reflexión en el plano de colisión.

Combinando los valores de L y S , y aplicando la ecuación (3.6), se puede obtener la lista de los estados moleculares de la cuasimolécula $(\text{NH})^{2+}$. De esta forma, el canal de entrada de la reacción (3.1), $\text{N}^{2+}(2s^2 2p^2 \text{P}^\circ) + \text{H}(1s)$, correlaciona con estados moleculares de multiplicidad singlete y triplete: $^1\Sigma^+$, $^1\Pi_+$, $^3\Sigma^+$ y $^3\Pi_+$, pertenecientes a la simetría A' ; y $^1\Pi_-$, $^3\Pi_-$ a la simetría A'' . En el caso de la reacción (3.2) el canal de entrada es $\text{N}^{2+}(2s 2p^2 \text{P}) + \text{H}(1s)$, con lo que la correlación es a estados moleculares de multiplicidad triplete y quinteto: $^3\Pi_+$ y $^5\Pi_+$, en la simetría A' , y $^3\Sigma^-$, $^3\Pi_-$, $^5\Sigma^-$ y $^5\Pi_-$, en la A'' . Por tanto, hemos calculado energías electrónicas para estados de la cuasimolécula $(\text{NH})^{2+}$ con estas tres multiplicidades. Si se repite el desarrollo anterior para los canales que representan el sistema a la salida de la colisión, es decir, que disocian en $\text{N}^+ + \text{H}^+$, se obtienen todos los estados electrónicos de la cuasimolécula que intervienen en la colisión. En la tabla 3.1, se muestra una relación de todos los canales atómicos incluidos en el cálculo, y los estados moleculares con los que correlacionan.

La metodología empleada para calcular estas propiedades moleculares conlleva un cálculo Hartree Fock (RHF-SCF) en una base de GTOs (Gaussian Type Orbitals), con el que se obtienen los orbitales moleculares de la molécula (OMs). En una etapa posterior, éstos son usados para construir las configuraciones de referencia de un cálculo de interacción de configuraciones multirreferencial (MRCI), con el que se obtienen las energías electrónicas de

los estados. El método está implementado como un conjunto de subprogramas interrelacionados, basados en el programa MELD [88], y modificados por nuestro grupo.

En el cálculo se ha utilizado la base de la referencia [93]. Consiste en un conjunto de GTOs contraídas, donde cada una de ellas es una combinación lineal de gaussianas primitivas. En concreto, incluye [5s, 4p, 3d, 2f] funciones centradas en el núcleo de nitrógeno, y [4s, 3p, 1d] centradas en el de hidrógeno, contraídas desde (14s, 9p, 4d, 3f) y (8s, 4p, 3d) respectivamente. Los exponentes y coeficientes de contracción se muestran en las tablas del apéndice A.

Considerando que, en la práctica, cada contracción p supone 3 orbitales (p_x, p_y, p_z), cada contracción d supone 6 orbitales (5d+1s), y cada f supone 10 (7f+3p), la base incluye un total de 74 funciones, 55 de las cuales están centradas en el núcleo de nitrógeno y 19 en el de hidrógeno. De estas 74 funciones de base, 51 pertenecen a la simetría A' y 23 a la A'' .

La base de gaussianas, y posteriormente el conjunto de configuraciones de referencia, han sido elegidas de forma que las diferencias de energía asintóticas difieran en menos de 0.2 eV de los valores espectroscópicos [94, 95] para todos los estados involucrados.

Una vez seleccionada la base de gaussianas, en una primera etapa, se realiza un cálculo RHF-SCF para obtener los OM con los que se construyen las configuraciones de referencia. En este caso se ha considerado un sistema con sólo 4 electrones, lo que implica que se han obtenido los OM de la cuasimolécula $(\text{NH})^{4+}$. El cálculo ha proporcionado 74 OM, tantos como funciones de base, de los cuales 51 pertenecen a la simetría A' y 23 a la A'' . El cálculo SCF se ha efectuado sobre un sistema con carga +4 porque de esta forma el estado fundamental viene descrito por una configuración $a_1^2 a_2^2$, que correlaciona en el límite de largas distancias, $R \rightarrow \infty$, con la configuración $1s^2 2s^2$ del N^{3+} . En esta configuración, los orbitales 2p del nitrógeno no están ocupados y son, por tanto, degenerados. Esta degeneración nos ayuda a describir con la misma exactitud todos los estados involucrados en la colisión.

A partir de productos de los OM obtenidos en el cálculo SCF, se construye un conjunto de configuraciones de referencia sobre el que se lleva a cabo un cálculo de interacción de configuraciones multirreferencial (MRCI). La selección del espacio de configuraciones de referencia se lleva a cabo mediante el proceso iterativo descrito a continuación.

Para cada uno de los subsistemas, se generó un conjunto inicial de 80 configuraciones de referencia en el límite asintótico $R \rightarrow \infty$. Mediante exci-

taciones simples y dobles se construyó el espacio de configuraciones y, tras diagonalizar la matriz del Hamiltoniano, se seleccionaron las configuraciones con mayor peso en las funciones calculadas. Se repitió el proceso de selección, hasta que después de tres iteraciones, el espacio de referencia está constituido por configuraciones cuya contribución a las funciones calculadas es mayor del 96 %.

Si se permiten todas las posibles mono- y bi-excitaciones desde el espacio de referencia, se consigue un número de configuraciones que excede la capacidad de cálculo del programa, de forma que se han introducido las siguientes restricciones:

- Aproximación de *core* congelado: se permiten sólo las configuraciones en las que el OM fundamental 1σ está doblemente ocupado.
- Utilización de teoría de perturbaciones para descartar parte de las configuraciones consistentes en bi-excitaciones desde el espacio de referencia. Para cada subsistema, sólo se permiten aquellas configuraciones cuya contribución a la energía de alguna de las funciones de orden cero es mayor a 5×10^{-6} u.a.

Al disminuir la distancia internuclear R , el peso de cada configuración en el espacio de referencia varía, con lo que, para describir todas las funciones de onda con la misma precisión, el proceso de selección de configuraciones de referencia se repite a cada valor de R . Utilizando como conjunto de referencia, el obtenido en el punto R_i anterior, se seleccionan las configuraciones en cada punto R_{i+1} , con $R_i > R_{i+1}$. En la práctica, $R_i - R_{i+1} = 0.2$ a₀ excepto para $R < 4$ a₀ y en las regiones de los cruces evitados, donde el paso se redujo a 0.05 a₀.

El espacio de configuraciones así construido consta de un número máximo de 3.2×10^4 determinantes de Slater para el subsistema $^3A'$, 3.1×10^4 para $^3A''$, 1.1×10^4 para $^1A'$, 1.6×10^4 para $^1A''$, 1.6×10^3 para $^5A'$ y 1.7×10^3 para $^5A''$. Cada configuración es un determinante de Slater, y mediante combinación lineal de las configuraciones obtenidas, se construye cada una de las funciones de onda que representan los estados electrónicos de la cuasimolécula. Así se obtienen los n estados de más baja energía de cada subsistema, con $n = 16$ para $^3A'$ y $^3A''$, 14 para $^1A'$, 10 para $^1A''$, 7 para $^5A'$ y 9 para $^5A''$.

En la tabla 3.1 se muestran las diferencias entre las energías calculadas, relativas a la energía del estado fundamental del $N^{2+}(^2P^\circ)$, en el caso de singletes y tripletes, y a la energía del estado metaestable 4P , en el caso de quintetes. También se incluyen los valores experimentales [94, 95] con el fin

Tabla 3.1: Comparación entre las diferencias de energía de los estados de N^+ y N^{2+} (en eV), y los valores experimentales [94, 95]. También se muestran los estados moleculares de la cuasimolécula $(NH)^{2+}$ con los que correlacionan los canales atómicos.

i	Estado atómico	Presente trabajo	[94, 95]	Estados moleculares
1	$N^{2+}(2s^2 2p^2 P^\circ)$	0.000	0.000	$1,3\Sigma^+, 1,3\Pi$
2	$N^{2+}(2s 2p^2 {}^4P)$	7.045	7.090	$3,5\Sigma^-, 3,5\Pi$
3	$N^{2+}(2s 2p^2 {}^2D)$	12.410	12.525	$1,3\Sigma^+, 1,3\Pi, 1,3\Delta$
4	$N^{2+}(2s 2p^2 {}^2S)$	16.219	16.242	$1,3\Sigma^+$
5	$N^+(2s^2 2p^2 {}^3P)$	-29.470	-29.600	$3\Sigma^-, 3\Pi$
6	$N^+(2s^2 2p^2 {}^1D)$	-27.512	-27.701	$1\Sigma^+, 1\Pi, 1\Delta$
7	$N^+(2s^2 2p^2 {}^1S)$	-25.337	-25.547	$1\Sigma^+$
8	$N^+(2s 2p^3 {}^3D^\circ)$	-17.976	-18.164	$3\Sigma^-, 3\Pi, 3\Delta$
9	$N^+(2s 2p^3 {}^3P^\circ)$	-15.856	-16.059	$3\Sigma^+, 3\Pi$
10	$N^+(2s 2p^3 {}^1D^\circ)$	-11.369	-11.723	$1\Sigma^-, 1\Pi, 1\Delta$
11	$N^+(2s^2 2p 3s {}^3P^\circ)$	-11.102	-11.138	$3\Sigma^+, 3\Pi$
12	$N^+(2s^2 2p 3s {}^1P^\circ)$	-11.050	-11.103	$1\Sigma^+, 1\Pi$
13	$N^+(2s 2p^3 {}^3S^\circ)$	-9.996	-10.367	$3\Sigma^-$
14	$N^+(2s^2 2p 3p {}^1P)$	-9.143	-9.191	$1\Sigma^-, 1\Pi$
15	$N^+(2s^2 2p 3p {}^3D)$	-8.906	-8.954	$3\Sigma^+, 3\Pi, 3\Delta$
16	$N^+(2s 2p^3 {}^1P^\circ)$	-8.534	-8.924	$1\Sigma^+, 1\Pi$
17	$N^+(2s^2 2p 3p {}^3S)$	-8.604	-8.660	$3\Sigma^+$
18	$N^+(2s^2 2p 3p {}^3P)$	-8.400	-8.452	$3\Sigma^-, 3\Pi$
19	$N^+(2s 2p^3 {}^5S^\circ)$	-30.746	-30.889	$5\Sigma^-$
20	$N^+(2s 2p^2 3s {}^5P)$	-11.190	-11.200	$5\Sigma^-, 5\Pi$
21	$N^+(2s 2p^2 3p {}^5D^\circ)$	-8.923	-8.963	$5\Sigma^-, 5\Pi, 5\Delta$
22	$N^+(2s 2p^2 3p {}^5P^\circ)$	-8.669	-8.720	$5\Sigma^+, 5\Pi$

de compararlos con los aquí calculados y verificar la exactitud de las energías incluidas en el cálculo dinámico. El error en estas diferencias de energía es menor de 0.2 eV para los canales relevantes, con lo que las energías calculadas son suficientemente exactas para el cálculo dinámico que incluye todos estos estados, a energías de impacto mayores a 0.2 eV. A las velocidades más bajas a las que se ha realizado el cálculo, sólo son significativas las diferencias de energía relativas a los multipletes 1 y 8, ya que como se explicará más adelante, a bajas velocidades, un cálculo que incluya únicamente estos canales no produce diferencias significativas con los resultados obtenidos de un cálculo

más completo, considerando un mayor número de estados. De esta forma, las diferencias de energías entre los canales 1 y 8 marca el límite inferior al que se puede realizar el cálculo de secciones eficaces con precisión.

Si consideramos energías absolutas el error es mayor debido a la correlación de la capa $1s^2$ pero, por ser un error constante en la energía de todos los estados, las diferencias de energías, que son el parámetro relevante en la dinámica (2.62), están en un excelente acuerdo con los valores experimentales.

Debido a la sensibilidad del cálculo de secciones eficaces a bajas energías a la precisión de los datos moleculares, hemos realizado diferentes tests para contrastar la fiabilidad de la base. Con este fin, hemos comparado la base con la empleada en el cálculo de la referencia [31], efectuando un cálculo en las mismas condiciones al nuestro. En este trabajo, han utilizado una base atómica de 66 GTOs contraídas mediante el uso de orbitales naturales, al igual que en nuestro caso, que incluye funciones d sobre el nitrógeno y p sobre el hidrógeno. A modo comparativo, hemos calculado las energías de los estados de multiplicidad triplete, a dos distancias internucleares relevantes.

En primer lugar, calculamos las energías del sistema $(NH)^{2+}$ en el límite de largas distancias, donde la diferencia de energías asintóticas entre el canal de entrada y los principales canales de captura debe ser lo más exacta posible. Realizamos un segundo cálculo a un valor finito de R , con el fin de comparar en este caso energías absolutas; para ello, elegimos un punto cercano al cruce evitado entre los estados $1^3\Pi - 8^3\Pi$ (ver numeración de los estados en la tabla 3.1), el cual induce las transiciones más importantes en el caso de la reacción (3.1). En la tabla 3.2 se muestran las energías de los estados $1^3\Pi$ (canal de entrada de la reacción (3.1)) y $8^3\Pi$, y la diferencia entre ambos, para los dos puntos calculados. A la vista de los resultados, se puede concluir que la base empleada en nuestro cálculo, describe de forma adecuada los estados del sistema; las diferencias de energía entre los dos canales que se muestran como ejemplo, así como entre el resto de los estados incluidos en el cálculo, se asemejan más a los valores experimentales, que los datos obtenidos empleando la base de [31]; con ésto podemos decir que las energías de los estados calculadas en el presente trabajo, son lo suficientemente “exactas” para incluirlas en el cálculo dinámico.

Para contrastar la bondad de “nuestra base” hemos realizado otro test consistente en la inclusión de más funciones de las empleadas en la base original. Hemos añadido una función s con exponente $\alpha = 0.0176$, una función p ($\alpha = 0.01$) y dos funciones d ($\alpha = 0.04, 8.25$), centradas en el núcleo de N. Hemos descontraído completamente la base f, y añadido una función d centrada en el núcleo de H, tomada de la referencia [93]. Estos cálculos han

Tabla 3.2: Comparación entre las energías de los estados $1^3\Pi$ y $8^3\Pi$, calculadas con la base utilizada en nuestro trabajo y con la base de la referencia [31], en u.a, para los dos puntos calculados. Asimismo se muestran los valores asintóticos experimentales [94, 95].

$R = 7 \text{ a}_0$	Presente trabajo	[31]
$1^3\Pi$	-53.409451	-53.409413
$8^3\Pi$	-53.424292	-53.419510
ΔE	0.014841	0.010097

$R = 100 \text{ a}_0$	Presente trabajo	[31]	[94, 95]
$1^3\Pi$	-53.405049	-53.405518	-53.491080
$8^3\Pi$	-53.556617	-53.551749	-53.648660
ΔE	0.151568	0.146231	0.157580

producido resultados de forma que, si bien se observa una disminución en las energías, las diferencias entre ellas no cambian con respecto a los cálculos realizados con la base original.

En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se muestran las energías de los estados calculados en cada uno de los tres subsistemas: singletes, tripletes y quintetes, respectivamente. En estos diagramas, se ha restado de las energías el factor de repulsión coulombiana, $1/R$, para hacer más clara la representación.

En el subsistema singlete (figura 3.1), sólo se aprecia un cruce evitado a $R \simeq 2 \text{ a}_0$, entre los estados $1^1\Pi$ y $10^1\Pi$, responsable de las transiciones que constituyen el mecanismo de captura electrónica más probable. Debido a que es un cruce muy ancho, se presupone una pequeña contribución a la sección eficaz de la reacción (3.1) por parte de los estados de multiplicidad singlete. Para que se produzca intercambio de carga por transiciones en este cruce, la energía de impacto del proyectil debe ser elevada, para salvar la diferencia entre las energías de los estados $1^1\Pi$ y $10^1\Pi$. En el caso del subsistema triplete, la figura 3.2 muestra dos cruces evitados entre los estados $1^3\Sigma^+$ y $1^3\Pi$, que correlacionan con el canal de entrada, y los estados moleculares de la misma simetría que correlacionan con el canal 9 a $R = 12 \text{ a}_0$ y con el canal 8 a $R = 6.5 \text{ a}_0$. Para incluirlo en el cálculo dinámico, el primero de ellos se ha cruzado diabáticamente, ya que en él se producen transiciones despreciables; en la figura 3.2 puede verse una ampliación de la región del diagrama donde aparece el segundo. De esta forma, el cruce evitado responsable de las tran-

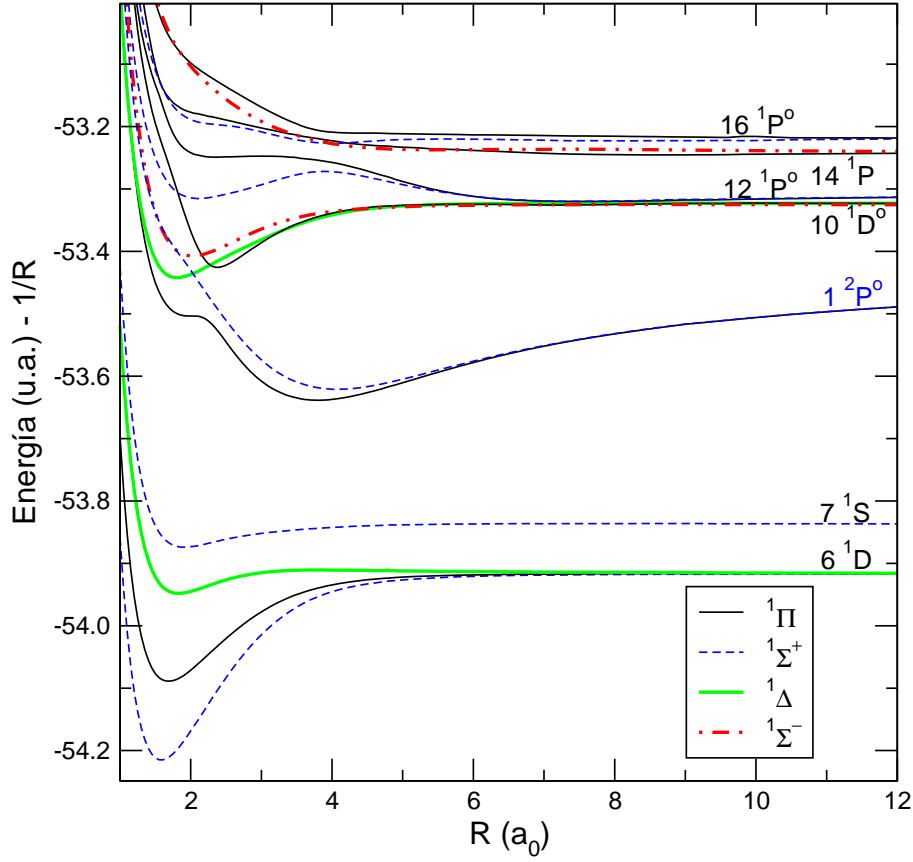


Figura 3.1: Curvas de energía del sistema $(\text{NH})^{2+}$: subsistema singlete. La numeración de los canales se corresponde con la de la tabla 3.1.

siciones más importantes es el que tiene lugar entre los canales $1\ ^3\Pi - 8\ ^3\Pi$. No obstante, entre estos mismos estados encontramos otro cruce evitado, a $R = 3.25\ a_0$, con un ΔE mayor que en los cruces anteriores, pero en el que también se deben producir transiciones a no muy altas velocidades. De igual forma, se observan cruces entre los canales $1\ ^3\Sigma - 9\ ^3\Sigma$ y $1\ ^3\Pi - 9\ ^3\Pi$ a $R \simeq 2.25\ a_0$.

En el caso de la reacción (3.2), los estados moleculares triplete $2\ ^3\Sigma^-$ y $2\ ^3\Pi$, que correlacionan con el canal de entrada, presentan cruces evitados muy estrechos, a $R > 10\ a_0$, con los estados de la misma simetría que disocian en los canales 15, 17 y 18, los cuales han sido cruzados diabáticamente. A distancias internucleares más cortas, se observan dos cruces importantes entre los estados $2\ ^3\Sigma^- - 13\ ^3\Sigma^-$ a $8.1\ a_0$, y $2\ ^3\Pi - 11\ ^3\Pi$ a $6.1\ a_0$. Puede verse una ampliación de ambos cruces en la figura 3.2. A menores valores

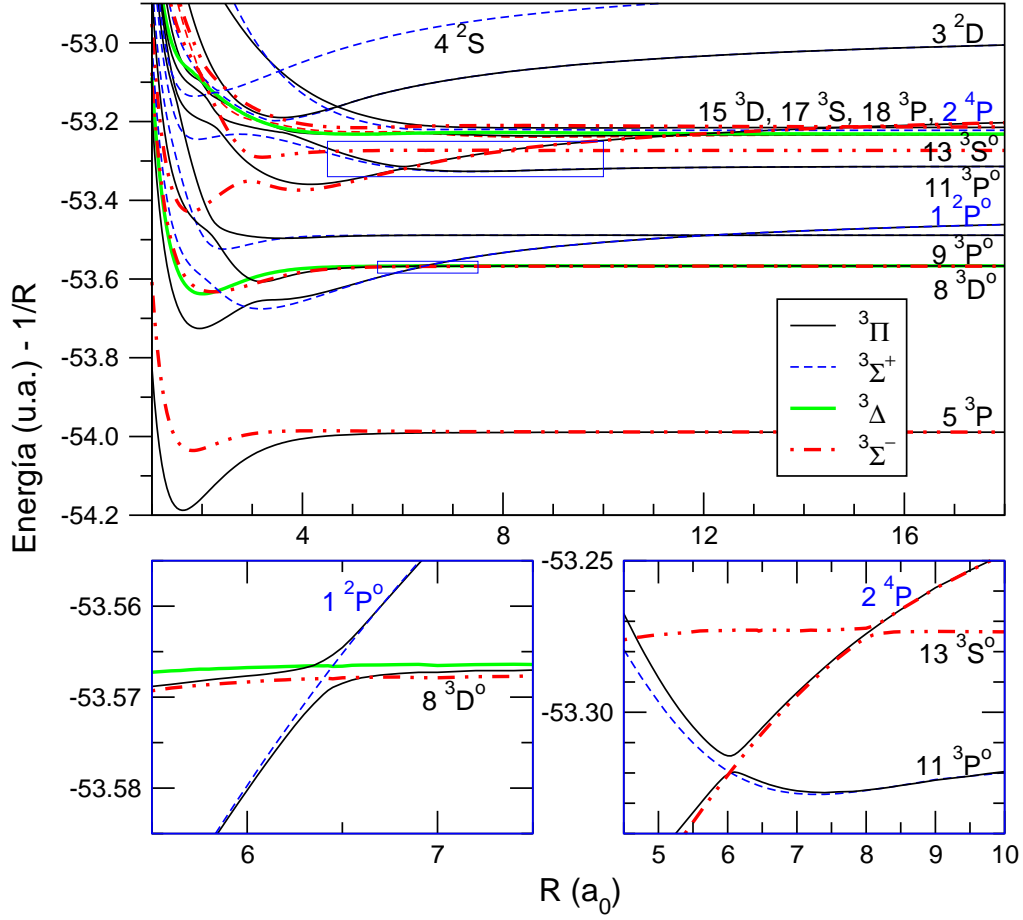


Figura 3.2: Curvas de energía del sistema $(\text{NH})^{2+}$: subsistema triplete. La numeración de los canales se corresponde con la de la tabla 3.1. Los cuadros inferiores muestran una ampliación de las regiones marcadas en el panel superior.

de R , existe otro cruce evitado entre los estados $2\ ^3\Pi - 11\ ^3\Pi$ a $2.25\ a_0$, y entre $2\ ^3\Sigma^- - 13\ ^3\Sigma^-$ a $3\ a_0$. En el caso del subsistema quintete (figura 3.3), el canal de entrada no presenta cruces evitados con los canales de captura a $R > 2\ a_0$, por lo que sólo se esperan transiciones importantes de intercambio de carga a altas velocidades.

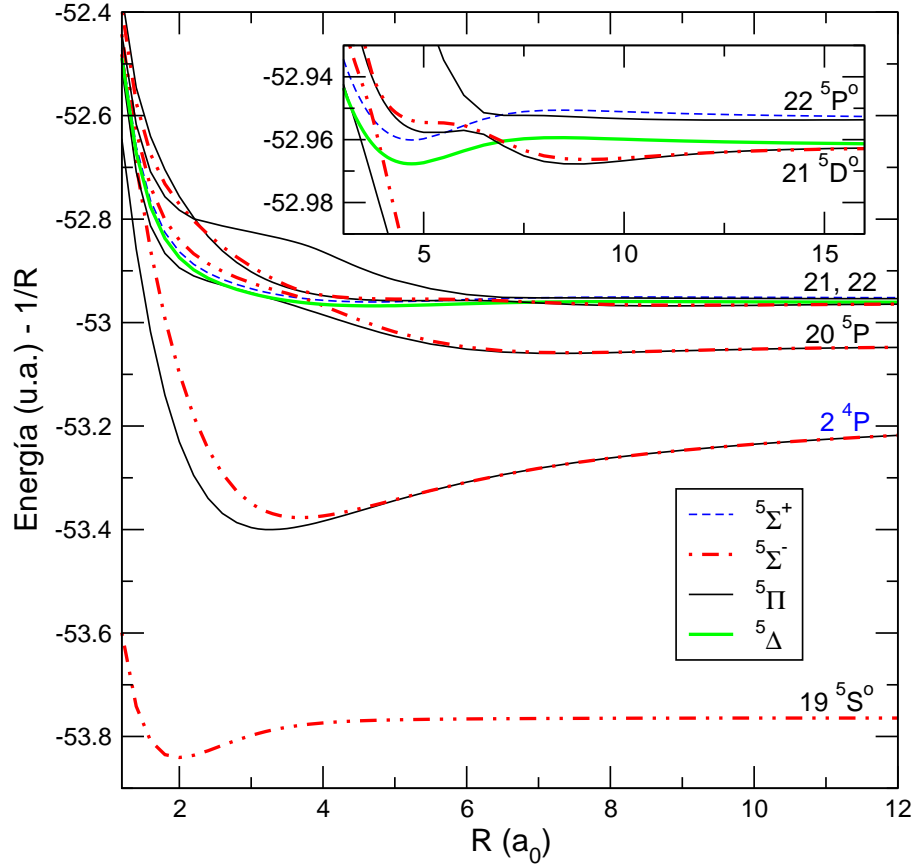


Figura 3.3: Curvas de energía del sistema $(\text{NH})^{2+}$: subsistema quintete. La numeración de los canales se corresponde con la de la tabla 3.1.

3.2. Acoplamientos no adiabáticos.

Para calcular la sección eficaz de la reacción (3.1), empleamos una base de 56 términos, incluyendo los 16 estados de más baja energía de simetría $^3A'$, otros 16 de simetría $^3A''$, 14 de simetría $^1A'$ y 10 de $^1A''$. El número de acoplamientos obtenidos para cada subsistema es $n(n-1)/2$. Con esto, el cálculo proporcionó 376 acoplamientos radiales entre los posibles pares de estados, y el mismo número de rotacionales, si bien algunos de éstos son nulos debido a las reglas de selección en Λ .

En el caso de la reacción (3.2), la base molecular empleada consta de 48 términos, entre los que se incluyen los mismos estados de simetría $^3A'$ y $^3A''$ utilizados para evaluar la reacción (3.1), (16+16), además de los 7 estados

de más baja energía de simetría ${}^5A'$ y 9 de ${}^5A''$. Así se obtienen 297 acoplamientos radiales e igual número de rotacionales. Las componentes radial y rotacional de los acoplamientos, tienen la forma descrita en la ecuación (2.66). En nuestro cálculo, dichos acoplamientos han sido evaluados numéricamente como se explica en el capítulo 2. El método conlleva el cálculo de los elementos de matriz $\langle \phi_i(R) | \phi_j(R + \delta) \rangle$, usando en este trabajo $|\delta| = 10^{-4} a_0$.

En un sistema diatómico, los acoplamientos radiales a considerar, son aquellos que involucran dos estados de igual simetría, ya que éstos son los que tienen un valor no nulo. Según E. Wigner y J. von Newmann (1929) [92], la intersección entre las energías de dos términos de la misma simetría no es posible, y los valores de R donde se producen cruces evitados entre este tipo de estados coinciden con las regiones en que los acoplamientos radiales tienen mayor valor absoluto. En las figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se muestran los acoplamientos radiales más importantes. De todos los acoplamientos obtenidos, se han representado aquellos que involucran términos del canal de entrada de alguna de las dos reacciones estudiadas, con diferentes estados de captura.

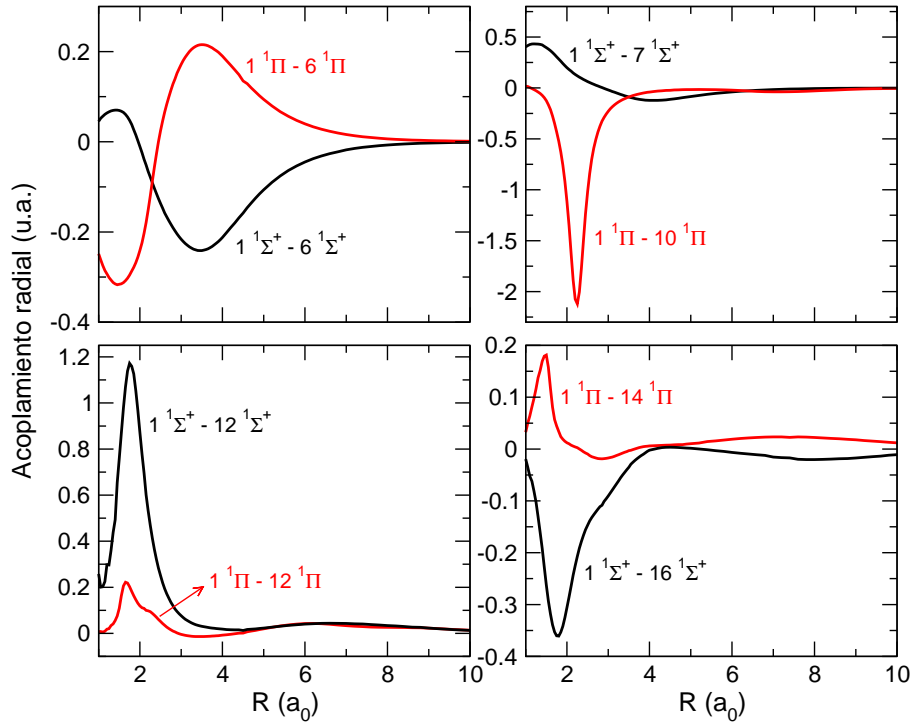


Figura 3.4: Acoplamientos radiales entre el canal de entrada de la reacción (3.1) y los estados de captura del subsistema singlete.

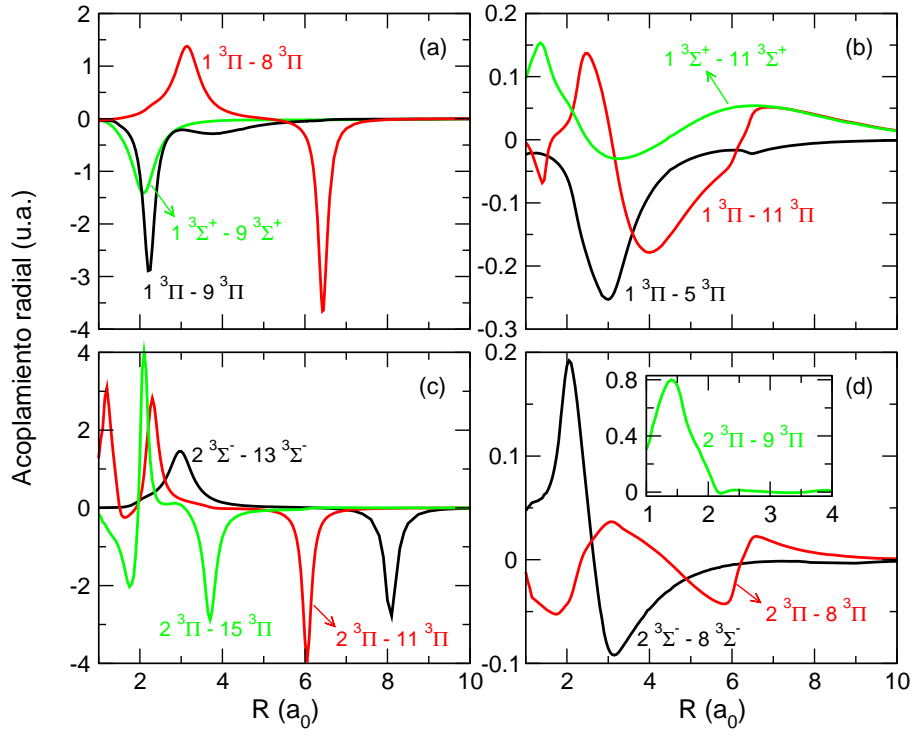


Figura 3.5: (a) y (b) Acoplamientos radiales entre el canal de entrada de la reacción (3.1) y los estados de captura del subsistema triplete. (c) y (d) Igual para el caso de la reacción (3.2).

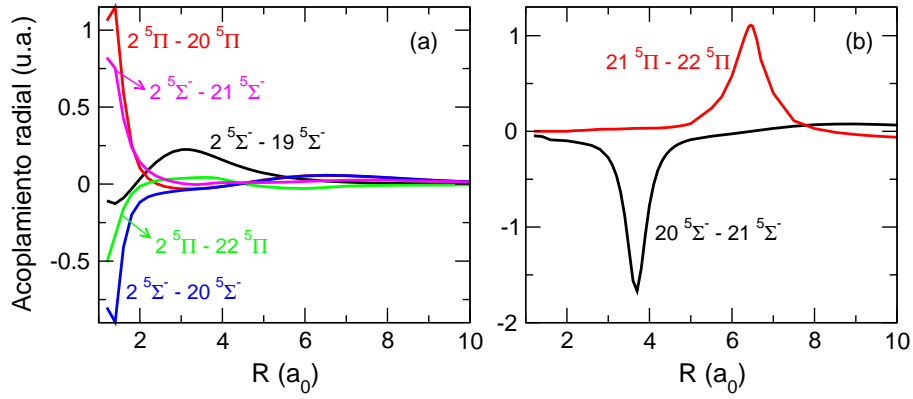


Figura 3.6: Acoplamientos radiales importantes entre diferentes términos del subsistema quintete.

En el subsistema singlete, las transiciones más importantes tendrán lugar entre los estados $1^1\Pi$ y $10^1\Pi$, inducidas por el pico del acoplamiento radial localizado a $R \simeq 2 a_0$ (figura 3.4). En el subsistema triplete, los principales acoplamientos mostrados en la figura 3.5 son los que se producen entre los estados $1^3\Pi - 8^3\Pi$ a $R = 3.25$ y $R = 6.5 a_0$, y entre $1^3\Sigma - 9^3\Sigma$ y $1^3\Pi - 9^3\Pi$ a $R \simeq 2.25 a_0$, los cuales coinciden con la posición de los cruces evitados.

En cuanto a la reacción (3.2), los principales acoplamientos se producen en los cruces evitados entre $2^3\Sigma^- - 13^3\Sigma^-$ a $8.1 a_0$, $2^3\Pi - 11^3\Pi$ a $6.1 a_0$ y $2^3\Pi - 15^3\Pi$ a 2.1 y $3.8 a_0$. En el caso del subsistema quintete, en la figura 3.6 no se observan acoplamientos importantes que involucren a los canales de entrada de la reacción, por lo que también se han representado acoplamientos entre distintos estados de captura, que pueden inducir la población de estos estados de forma indirecta (figura 3.6(b)).

En el cálculo dinámico también consideramos los acoplamientos rotacionales que tienen lugar entre estados que cumplen $\Delta\Lambda = \pm 1$, es decir, acoplamientos rotacionales entre estados $\Sigma - \Pi$ y $\Pi - \Delta$. En las figuras 3.7, 3.8 y 3.9 se muestran los acoplamientos rotacionales más importantes. Se han elegido aquellos que se producen entre los términos de distinta simetría que tienden al mismo límite asintótico, y entre los términos del canal de entrada de cada una de las dos reacciones estudiadas y los canales que, por estar más próximos en energía y presentar acoplamientos radiales importantes con los canales de entrada, se poblarán más a la salida de la colisión.

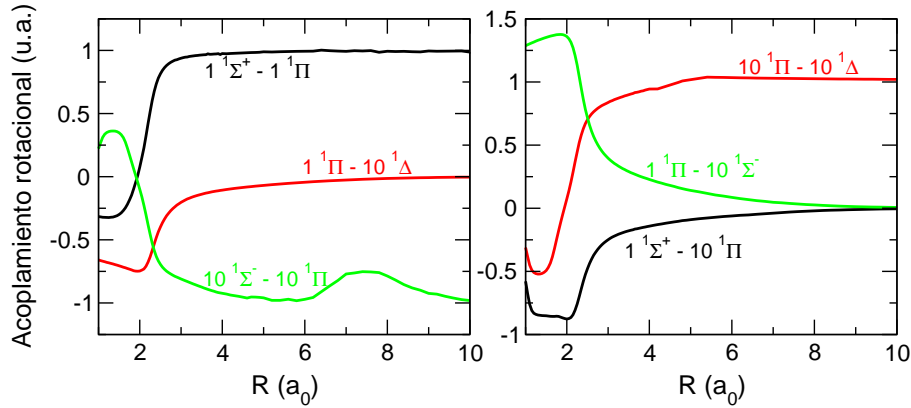


Figura 3.7: Acoplamientos rotacionales seleccionados entre términos de diferentes canales del subsistema singlete.

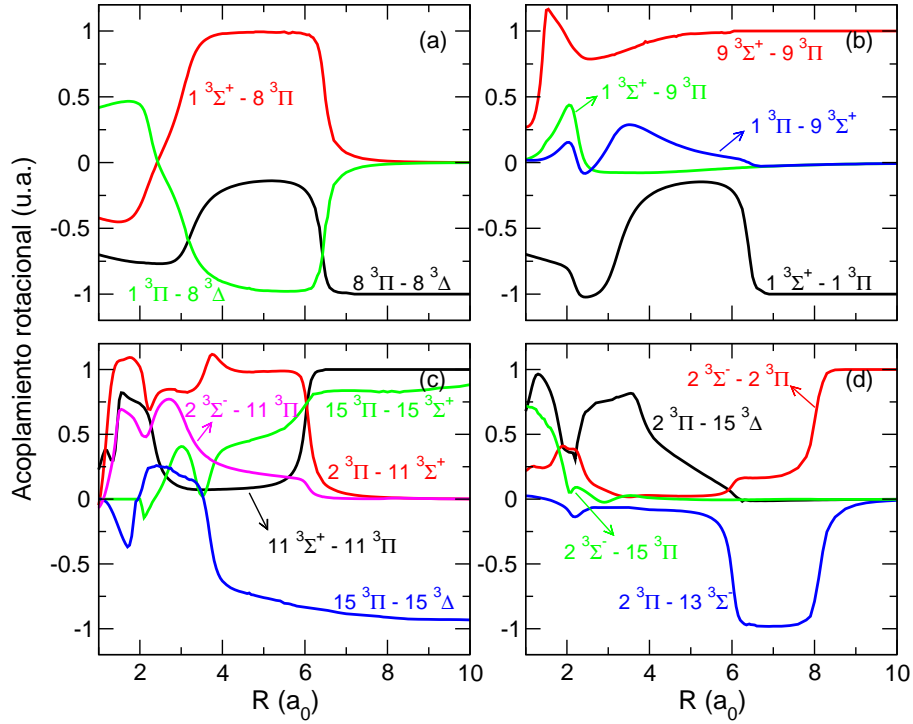


Figura 3.8: (a) y (b): Acoplamientos rotacionales entre canales importantes del subsistema triplete, para el caso de la reacción (3.1). (c) y (d): Igual para la reacción (3.2).

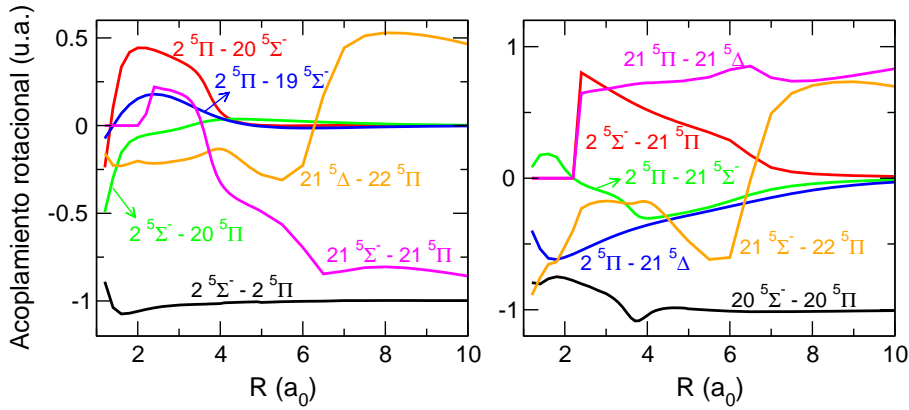


Figura 3.9: Acoplamientos rotacionales entre términos de diferentes canales del subsistema quintete.

Para obtener una visualización más clara de éstos, se han multiplicado por la distancia internuclear R . Se han representado los elementos de matriz $\langle \phi_i | iL_{y'} | \phi_j \rangle$ por lo que algunos de ellos presentan valores asintóticos no nulos.

Una vez alcanzado este punto, tenemos un conjunto de estados moleculares, con energías y acoplamientos dinámicos entre ellos, para cada subsistema implicado en el estudio. Éstos han sido calculados desde $R = 1$ hasta $R = 18 \text{ a}_0$ y extrapolados hasta 100 a_0 , para asegurar la convergencia del cálculo dinámico, cuyo objetivo final es la obtención de secciones eficaces de captura electrónica para las dos reacciones estudiadas.

3.3. Sección eficaz de CE total para la colisión $\text{N}^{2+}(\text{2s}^2\text{2p } ^2\text{P}^\circ) + \text{H}(1\text{s})$.

Basándonos en el estudio previo sobre la correlación de términos, podemos estimar la contribución de cada subsistema a la sección eficaz total. Considerando los valores posibles que pueden tomar los números cuánticos de momento angular y de spin, para los estados que correlacionan con el canal de entrada de la reacción (3.1) se obtiene un total de 12 microestados. Si la reacción se produce con probabilidad 1 para cada microestado, cada singlete contribuye con $1/12$ y cada triplete con $3/12$, de forma que la contribución a la sección eficaz total por parte de los subsistemas singlete y triplete es $1/4$ y $3/4$, respectivamente. Ya que los estados Σ que correlacionan con el canal de entrada tienen simetría Σ^+ , de los 12 microestados, 8 pertenecen a la simetría A' y 4 a la A'' . Con esto, la sección eficaz total para esta reacción tiene la forma:

$$\sigma(v) = \frac{1}{12} [\sigma(^1\Sigma^+) + \sigma(^1\Pi_+) + \sigma(^1\Pi_-)] + \frac{3}{12} [\sigma(^3\Sigma^+) + \sigma(^3\Pi_+) + \sigma(^3\Pi_-)] \quad (3.8)$$

donde cada sección eficaz $\sigma(j)$ se ha obtenido suponiendo que el sistema viene descrito inicialmente por el estado molecular j .

Para calcular la sección eficaz de la reacción (3.1) se ha empleado una base que consta de 59 términos, incluyendo los estados de los subsistemas singlete y triplete cuyas energías se han representado en las figuras 3.1 y 3.2, respectivamente, si bien los estados de energía más alta de nuestra base ($3 ^3\Sigma^+$, $3 ^3\Pi$ y $4 ^3\Sigma^+$) se han obtenido atravesando diabáticamente un elevado número de cruces evitados a largas distancias internucleares y las transiciones desde estos estados a otros no incluidos en la base se han despreciado. Por

consiguiente, las poblaciones de estos últimos estados incluyen una componente no despreciable del flujo que debería poblar estados más excitados. La sección eficaz total obtenida se representa en la figura 3.10, en la que también se incluyen los datos de medidas experimentales y cálculos teóricos previos.

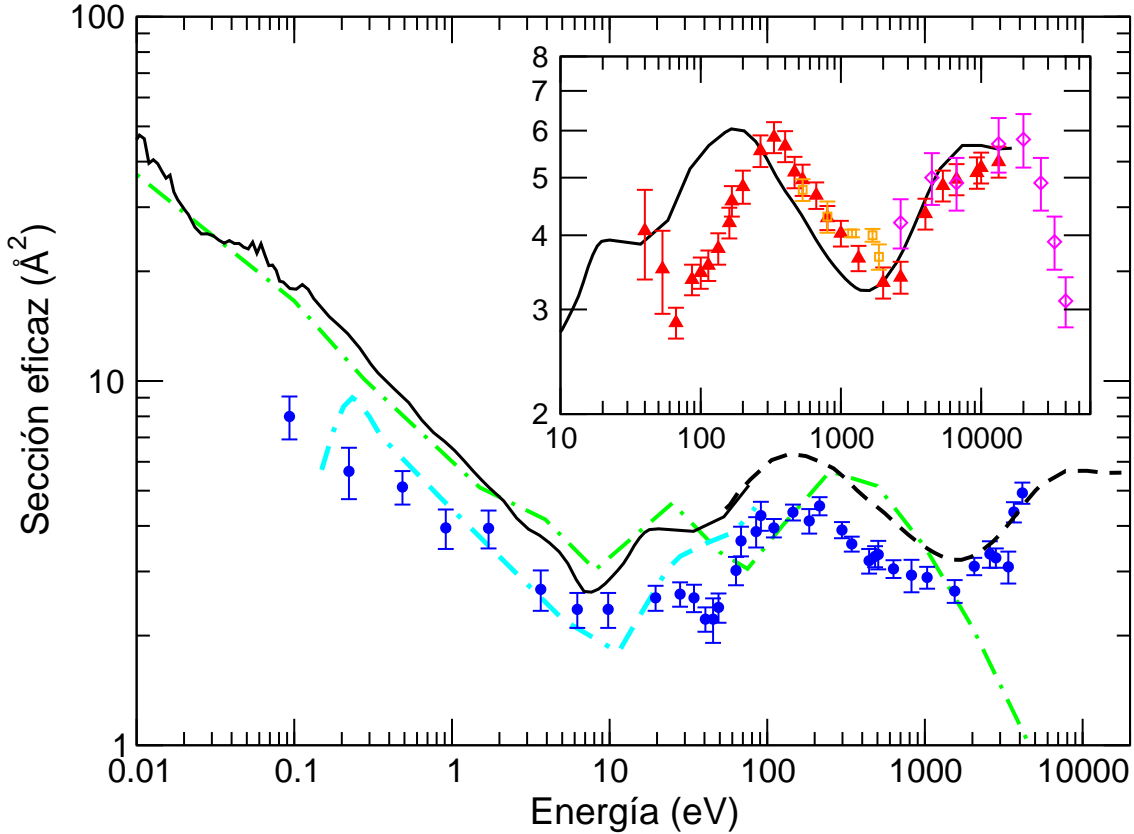


Figura 3.10: Sección eficaz total de CE de la reacción $N^{2+}(2s^22p\ ^2P^\circ) + H(1s)$. Presente trabajo: —, cálculo cuántico; ---, cálculo semiclásico. Resultados experimentales: ●, [41] ▲, [40] □, [39]; ◇, [38]; Resultados teóricos previos: - · - · -, [43]; - - -, [31].

La primera conclusión que se puede extraer de nuestro cálculo se refiere a la validez de los métodos cuántico y semiclásico. En el rango de energías entre 40 y 90 eV se ha calculado la sección eficaz mediante el empleo de ambos métodos, encontrando valores idénticos para $E > 50$ eV (ver figura 3.10). Una comprobación más detallada se obtiene comparando las probabilidades de transición, para lo cual, en la figura 3.11 se han representado los valores de $bP(b)$ frente a b obtenidos a 84 eV, para el proceso de captura que se produce cuando el estado $1\ ^3\Pi_-$ es el canal de entrada. Esto ha permitido

asegurar que los dos métodos son válidos en el rango de energías en que se ha empleado cada uno de ellos, confirmando la validez del método semiclásico a energías intermedias.

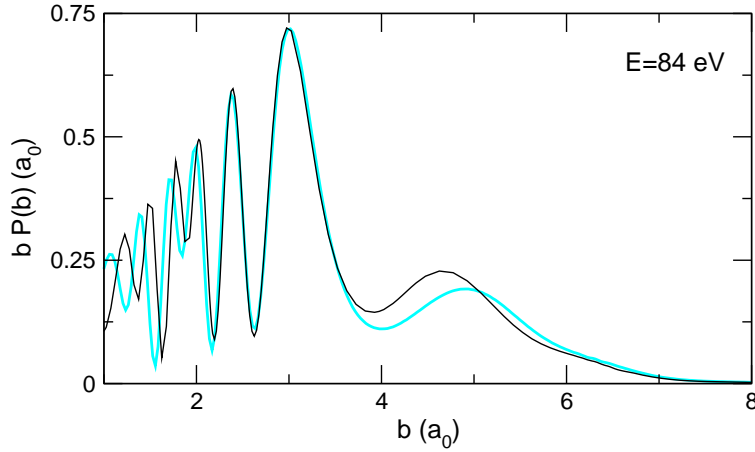


Figura 3.11: Comparación entre las probabilidades de transición obtenidas a la energía indicada en el panel. —, cálculo semiclásico; —, cálculo cuántico.

3.3.1. Región de energías altas e intermedias.

En el rango de energías de 10 eV a 20 keV, la sección eficaz de CE presenta dos máximos. Éstos se deben a la existencia de dos mecanismos de captura electrónica diferentes. En la región de altas energías, $E > 1$ keV, la sección eficaz de CE total presenta un máximo local a $E \simeq 8$ keV. En esta región hay un acuerdo total entre nuestros resultados y las medidas de todos los trabajos experimentales ([38], [39] y [40]). A altas energías, la captura electrónica se debe a transiciones en los cruces evitados más internos, llegando incluso a ser accesibles estados que no presentan cruces evitados con el canal de entrada pero están próximos a él en energía. En la figura 3.12 se han representado las probabilidades de transición obtenidas a $E = 15$ keV, en la que se aprecia que los estados singlete, que a energías más bajas apenas contribuyen a la sección total, como veremos más adelante, son relevantes en este rango de energías.

La probabilidad de transición presenta una estructura de dos picos, tanto en los estados triplete como en los singletes. Para estudiar las transiciones que dan lugar a esta estructura podemos recurrir a las historias de colisión.

En éstas, se representa la variación de la población electrónica de cada canal a lo largo de la coordenada nuclear $Z = vt$, con lo que podemos estudiar el mecanismo del proceso de colisión a una velocidad y parámetro de impacto determinados. Valores negativos de Z indican la aproximación del blanco y el proyectil hasta llegar a $Z = 0$, momento en el que comienzan a alejarse de nuevo, a valores positivos de Z . La expresión $R^2 = b^2 + Z^2$ relaciona los valores de Z , R y b , y la existencia de un cruce evitado entre el canal de entrada y alguno de los canales de captura, producirá la despoblación del primero y la población del segundo, en el valor de Z correspondiente a la distancia internuclear donde se localiza el cruce.

En función de la estructura de la probabilidad de transición total a $E = 15$ keV, elegimos dos valores del parámetro de impacto en torno a los que la probabilidad de transición es mayor. Así, en las figuras 3.13 y 3.14 se muestran las historias de colisión a $E = 15$ keV para $b = 2.55$ y $b = 5.90$ a_0 respectivamente. Lógicamente, la población inicial del canal de entrada es igual a la unidad. En las figuras, se ha omitido la variación de la población de este canal para mostrar más claramente las poblaciones de los otros canales.

En la figura 3.13, donde se considera $b = 2.55$ a_0 , se observa que las principales transiciones se producen a los canales 6, 7 y 10 en el caso del subsistema singlete; en cuanto a los estados triplete, la población del canal 8 aumenta bruscamente a $Z \simeq -6$ u.a., correspondiente a $R \simeq 6.5$ a_0 , valor donde se localiza el cruce evitado entre los estados $1\ ^3\Pi - 8\ ^3\Pi$. A $Z \simeq -2$ u.a., el canal 8 se despuebla completamente a través de un nuevo cruce entre los

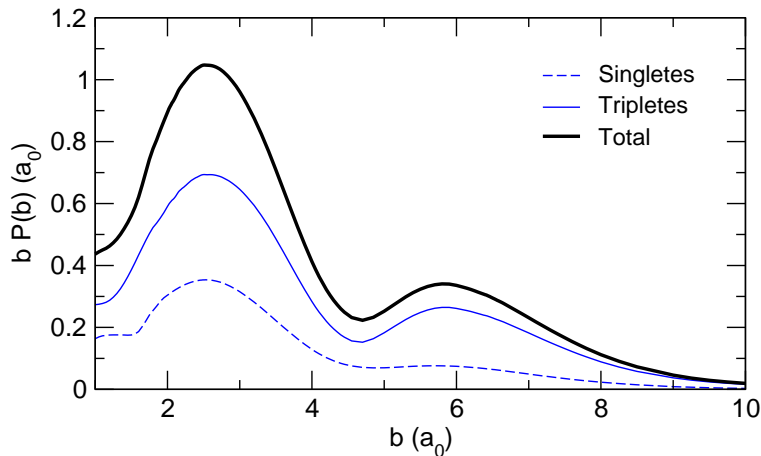


Figura 3.12: Probabilidades de transición para CE total a $E=15$ keV.

estados 1 – 8 a $R \simeq 3.25\ a_0$. En la segunda parte de la colisión, cuando el blanco y el proyectil comienzan a alejarse de nuevo, tiene lugar la población y posterior despoblación del canal 8 a través de los cruces evitados a $R \simeq 3.25$ y $R \simeq 6.5\ a_0$ respectivamente. De esta forma, a estas velocidades tan altas, las transiciones producidas al canal 8 no contribuyen a la sección eficaz, con lo que el mecanismo dominante en el subsistema triplete es la población del canal 5. Ésto indica que el pico encontrado a valores más bajos del parámetro de impacto en la figura 3.12 es debido principalmente a transiciones entre el canal de entrada y los estados que se encuentran más bajos en energía.

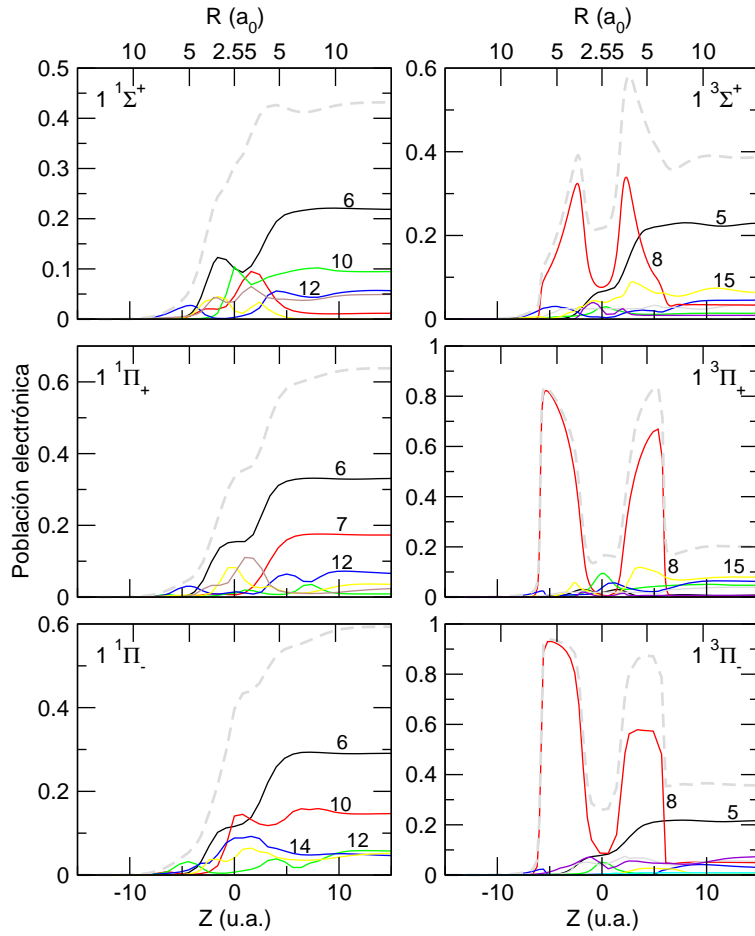


Figura 3.13: Historia de colisión para $E = 15\text{ keV}$ y $b = 2.55\ a_0$. En cada panel se muestra el canal de entrada considerado en cada colisión. — — —, suma de la población de todos los canales de captura.

A parámetros de impacto altos (figura 3.14), la población a la salida de la colisión se encuentra principalmente en los canales 12 y 14 de multiplicidad

singlete, y 11 y 15, triplete, lo que sugiere transiciones entre el canal de entrada y los canales accesibles más altos en energía, produciendo el pico más externo en la probabilidad de transición. La historia de colisión en el subsistema triplete a un valor del parámetro de impacto $b = 5.90\ a_o$ sólo muestra un pico para la población del canal 8. En este caso, la distancia de máximo acercamiento entre el blanco y el proyectil es de $5.90\ a_o$, con lo que no se alcanza el valor de R correspondiente al cruce evitado interno y la población y despoblación del canal 8 se produce a $Z \simeq \pm 3\ u.a.$ a través del cruce evitado a $R \simeq 6.5\ a_o$, no contribuyendo de nuevo estas transiciones a la sección eficaz total.

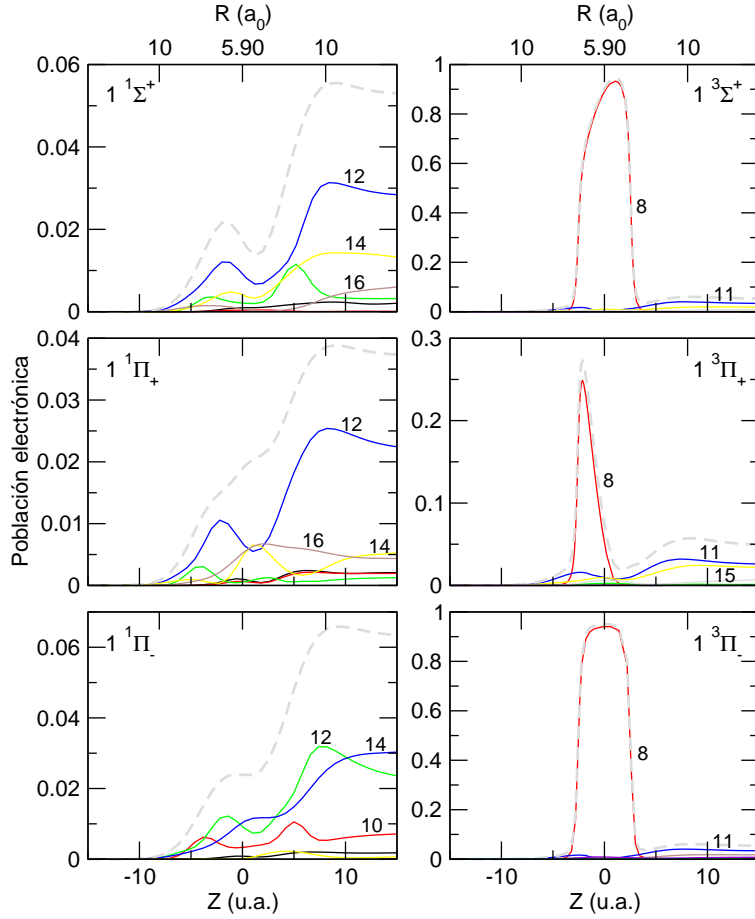


Figura 3.14: Historia de colisión para $E = 15\ keV$ y $b = 5.90\ a_o$. En cada panel se muestra el canal de entrada considerado en cada colisión. — — —, suma de la población de todos los canales de captura.

A energías intermedias, la sección eficaz de la reacción (3.1) presenta otro máximo, localizado a una energía aproximada de 140 eV. Como en el caso de altas energías, los cruces más externos son atravesados diabáticamente y las transiciones más importantes ahora tienen lugar en los cruces evitados $1^3\Pi - 8^3\Pi$ a $R = 3.25 a_0$, y $1^3\Sigma, \Pi - 9^3\Sigma, \Pi$ a $R \simeq 2.25 a_0$. Para ilustrar este mecanismo, en la figura 3.15, se ha representado la probabilidad de transición a una energía de 115 eV, donde se observa que las transiciones más importantes tienen lugar a los parámetros de impacto correspondientes a los valores de R donde se localizan los cruces anteriores.

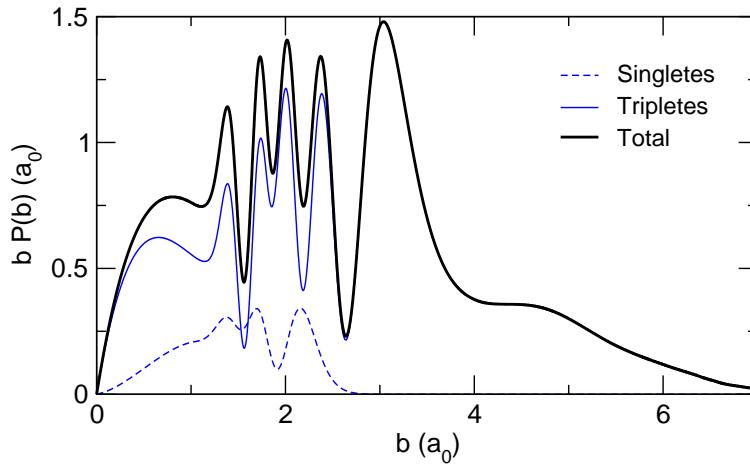


Figura 3.15: Probabilidad de transición total ($1^3A' + 1^3A''$) a $E=115$ eV.

Convergencia de la sección eficaz con respecto al número de estados.

En esta región, podemos comparar nuestros resultados con los datos experimentales de Wilkie *et al.* [40], donde el máximo local está desplazado respecto al nuestro, localizándose a una energía de 300 eV. Sin embargo, los resultados de [40] coinciden en este rango de energías con los datos obtenidos del trabajo de Bienstock *et al.* [43]; puesto que en este último trabajo se empleó un modelo a dos estados, realizamos un cálculo similar, con el fin de obtener datos comparables y estudiar la convergencia de la expansión molecular. En un primer cálculo empleamos como en [43] una base con los estados $\{1^3\Pi_+, 8^3\Pi_-\}$ y el acoplamiento radial entre ellos. Añadiendo términos a esta base, efectuamos un segundo cálculo incluyendo los estados de los multipletes 1 y 8 completos $\{1^3\Sigma^+, 1^3\Pi_{\pm}, 8^3\Sigma^-, 8^3\Pi_{\pm}, 8^3\Delta_{\pm}\}$ y los acoplamientos

radiales y rotacionales correspondientes. Completando la base, llevamos a cabo un cálculo con los 35 términos de multiplicidad triplete, empleados para obtener la sección eficaz total. En la figura 3.16 se han representado las probabilidades de transición obtenidas en estos tres cálculos a $E = 84$ eV.

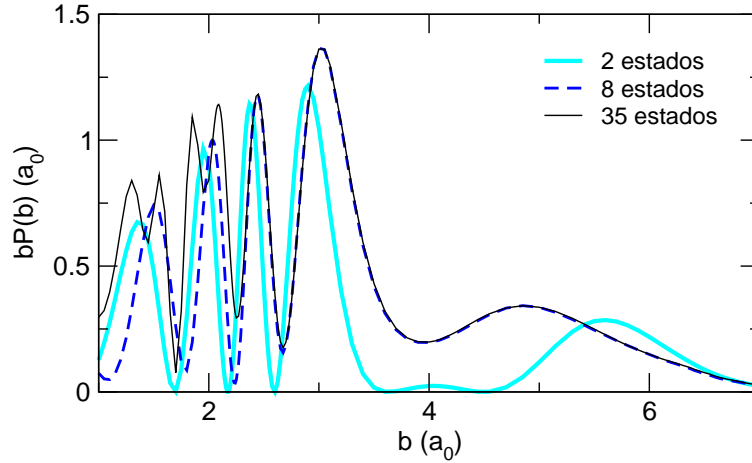


Figura 3.16: Probabilidades de transición a $E=84$ eV, calculadas con una base molecular de 2, 8, y 35 estados, como se indica en la figura.

Se observa que las probabilidades de transición son muy diferentes en el caso de emplear una base compuesta por 2 y por 8 estados. Esta diferencia se acentúa a valores altos del parámetro de impacto $b > 3 a_0$, y se debe principalmente a la influencia de los acoplamientos rotacionales incluidos en el cálculo a 8 estados (figura 3.8 (a) y (b)). Se puede concluir que en el cálculo a dos estados la expansión molecular no ha convergido, por lo que el buen acuerdo entre los resultados de [40] y [43] debe ser casual. En cuanto a los resultados obtenidos con la base completa de estados triplete, no se observan diferencias importantes con respecto al cálculo a 8 estados. Tan sólo a valores de b pequeños, los picos son algo más altos debido a la contribución de transiciones diferentes a las producidas entre los canales 1 – 8.

3.3.2. Región de bajas energías.

A velocidades bajas, a las que se ha dedicado más atención en esta tesis, y a las que se ha realizado un estudio más exhaustivo, el mecanismo responsable de la transferencia electrónica es la transición en el cruce evitado $1^3\Pi-8^3\Pi$, a $R = 6.5 a_0$. Para ilustrar este mecanismo, se ha representado en la figura 3.17 la probabilidad de transición cuántica, es decir, el sumatorio de los elementos

de matriz $|S_{ij}^J|^2$ (ecuación (2.46)), a $E = 0.84$ eV. La curva presenta las oscilaciones típicas de un mecanismo Landau-Zener, donde el máximo más alto aparece a un valor $J \simeq 65$, equivalente a una transición que tiene lugar en torno $R = 6.5$, donde los estados $1^3\Pi$ y $8^3\Pi$ evitan el cruce. El modelo simple de Landau-Zener [96] permite la estimación de la sección eficaz en un modelo a dos estados; la transición se produce entre dos estados diabáticos con energías H_{11} y H_{22} e interacción H_{12} . La probabilidad de transición total (ida y vuelta) cerca del cruce viene dada por:

$$P_{12}^J = 2 [2\bar{P}(1 - \bar{P})] \sin^2 \alpha \quad (3.9)$$

y la probabilidad \bar{P} se puede aproximar como:

$$\bar{P} = \exp \left[\frac{-2\pi H_{12}^2}{av_R} \right] \quad (3.10)$$

donde H_{12} es el elemento de matriz que representa la interacción entre las energías diabáticas H_{11} y H_{22} ; a , la diferencia entre la pendiente de las curvas de energía, $a = d/dR (H_{22} - H_{11})$, y v_R la componente radial de la velocidad, $v_R = vZ/R$, que en función del momento angular viene dada por la expresión:

$$v_R = v \sqrt{1 - \left(\frac{J}{\mu v R} \right)^2} \quad (3.11)$$

con $Z = \sqrt{R^2 - b^2}$ y $b = J/\mu v$. Así, podemos estimar la sección eficaz como:

$$\sigma_{12} = \frac{\pi}{k^2} \sum_J (2J + 1) P_{12}^J \quad (3.12)$$

donde $k = \mu v$ es el momento lineal.

Ya que en el subsistema $^3A''$ sólo hay un canal de entrada para la reacción (3.1), y que la principal contribución a la sección eficaz en la región de baja energía es la transición en el cruce $1^3\Pi - 8^3\Pi$, se puede estimar la sección eficaz aplicando el modelo Landau-Zener a dos estados en el cruce evitado $1^3\Pi_- - 8^3\Pi_-$. Para obtener los parámetros H_{12} , a y R_o se resuelve:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.13)$$

considerando un modelo lineal cerca del cruce:

$$\begin{aligned} H_{22} - H_{11} &= a(R - R_o) \\ H_{12} &= \text{cte} \end{aligned} \quad (3.14)$$

tomando el límite de energía como $H_{11} = 0$ obtenemos:

$$(E_2 - E_1)^2 = a^2(R - R_o)^2 + 4H_{12}^2 \quad (3.15)$$

Ajustando la diferencia de energías al cuadrado se obtienen los parámetros requeridos, H_{12} , a y R_o , para aplicar el modelo. Se obtuvieron los siguientes valores: $H_{12} = 0.00182$ u.a.; $R_o = 6.439$ a_o; $a = 0.0255$ u.a./a_o. Con el fin de comparar nuestros resultados con los datos de la referencia [31], hemos aplicado la fórmula (3.10) para una velocidad de 0.006 u.a., equivalente a una energía de 0.84 eV. Calculamos la envolvente de la curva de probabilidad, $(2J + 1)P_{12}^J$, la cual se ha representado en la figura 3.17 junto con la probabilidad de transición obtenida en el cálculo cuántico. Para comparar sólo el carácter no oscilante de los máximos, en la ecuación (3.9) se toma $\sin^2 \alpha = 1$.

Los datos de Herrero *et al.* [31] en el mismo cruce son: $H_{12} = 0.00145$ u.a.; $R_o = 6.545$ a_o; $a = 0.026$ u.a./a_o; la pequeña diferencia entre este valor de H_{12} y el obtenido en el presente trabajo, conlleva que nuestra estimación Landau-Zener a $E = 0.84$ eV proporcione valores de la sección eficaz mayores a los obtenidos con los datos de [31], en un factor 1.3 aproximadamente, en buen acuerdo con la diferencia encontrada en la sección eficaz total a esas energías.

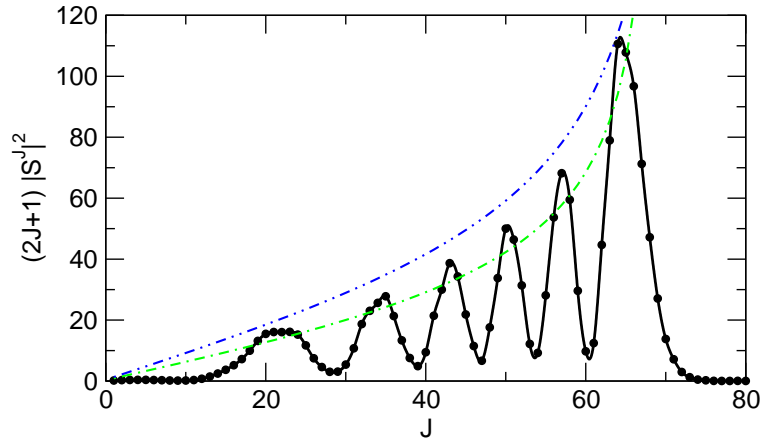


Figura 3.17: Probabilidad de transición para el subsistema $^3A''$ a $E=0.84$ eV: \bullet , elementos de matriz $(2J + 1)|S^J|^2$; $-\cdot-\cdot-$, modelo Landau-Zener aplicado a los estados $1^3\Pi_-$ y $8^3\Pi_-$ con los parámetros obtenidos en el presente trabajo; $-\cdot-\cdot-$, modelo Landau-Zener empleando los parámetros de [31].

En el presente trabajo, y tras mejorar los datos moleculares mediante el

cálculo de un grid más fino de distancias internucleares, hemos sido capaces de llevar el cálculo hasta energías mucho más bajas, ya que desaparece el máximo espúreo encontrado en el cálculo de [31] y en nuestros primeros resultados, de ahí que a las energías más bajas la similitud entre la forma de la sección eficaz de Herrero *et al.* y la nuestra, desaparezca.

Diabatización del cruce $1^2 P^o - 9^3 P^o$.

Como hemos dicho anteriormente, la sección eficaz de CE a bajas energías se debe principalmente a transiciones en el cruce evitado entre los estados 1 y 8, no obstante, las transiciones en las proximidades del cruce $1 - 9$ a $R = 12 a_o$ pueden ser relevantes cuando disminuye la energía. Para analizar esta posibilidad se evalúan los acoplamientos $1^3 \Sigma - 9^3 \Sigma$ y $1^3 \Pi - 9^3 \Pi$ a valores de R muy cercanos en la región del cruce evitado, y se ajusta el pico de cada acoplamiento a una función lorentziana. Ésta se resta del acoplamiento calculado, manteniendo los elementos correspondientes de la matriz de interacción (H_{12}). Empleando este nuevo acoplamiento, se llevan a cabo dos cálculos distintos para evaluar la contribución de las transiciones en el cruce $1 - 9$, y la influencia de las posibles deficiencias de la base de funciones empleada para expandir la función de onda del sistema. Realizamos cálculos a dos estados $\{1^3 \Sigma^+ - 9^3 \Sigma^+\}$ y $\{1^3 \Pi_{\pm} - 9^3 \Pi_{\pm}\}$, ajustando la diferencia entre las energías de los canales implicados en el cruce, a la diferencia de energías asintóticas experimentales [94, 95].

Con esto, se consigue desplazar el cruce evitado, que en nuestro cálculo aparece a $12 a_o$, hasta un valor de $R \simeq 11 a_o$, obteniendo una sección eficaz menor a 0.35 \AA^2 . Realizamos un segundo cálculo a 6 estados, incluyendo los multipletes 1 y 9 completos $\{1^3 \Sigma^+, 1^3 \Pi_{\pm}, 9^3 \Sigma^+, 9^3 \Pi_{\pm}\}$ y los acoplamientos radiales y rotacionales entre ellos, que proporcionó secciones eficaces menores a 0.12 \AA^2 .

Para asegurar que se puede realizar la diabatización del cruce que estamos estudiando sin despreciar transiciones que pudieran ser importantes, se realizó otro test consistente en la estimación de nuevo de la sección eficaz mediante la aplicación del modelo Landau-Zener. Para ello se parametrizó el cruce entre los estados $1^3 \Pi - 9^3 \Pi$, obteniendo los valores $H_{12} = 3.15e^{-5} \text{ u.a.}$; $R_o = 12.11 a_o$; $a = 6.82e^{-3} \text{ u.a./}a_o$. Aplicando el modelo a este cruce, se obtuvo de nuevo una sección eficaz prácticamente nula.

Se concluye que, según estos resultados, se puede asegurar que la sección debida al cruce entre los estados 1 y 9 es despreciable, incluso a las energías más bajas consideradas en este trabajo, con lo que el cruce es atravesado diabáticamente en el cálculo de la sección total.

Modelo Landau-Zener-Langevin.

Puesto que a bajas energías ($E < 20$ eV) la contribución de los estados de multiplicidad singlete es despreciable (ver figura 3.18), se puede reducir significativamente la base empleada en el cálculo de la sección eficaz. Así, con el fin de recalcular la sección eficaz a bajas energías en un grid mucho más fino de velocidades, se realizaron distintos cálculos empleando bases de 2 y 4 estados en cada uno de los dos subsistemas de multiplicidad triplete, $^3A'$ y $^3A''$.

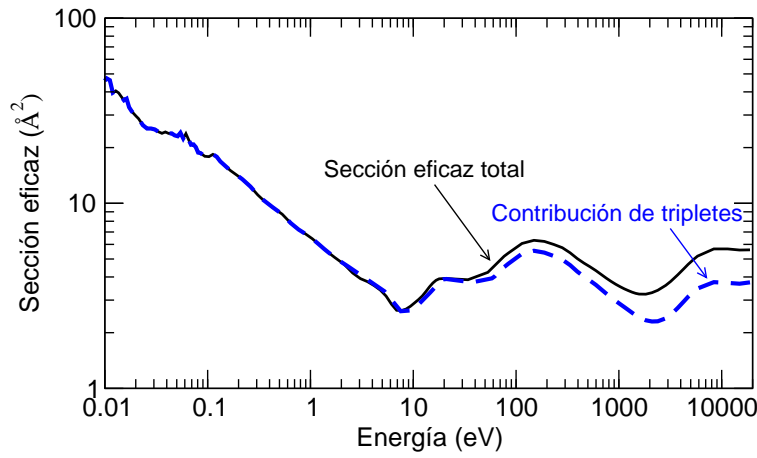


Figura 3.18: Contribución de tripletes a la sección total de la reacción 3.1.

El cálculo más simple consiste en el empleo de una base que consta de los dos estados Π implicados en el cruce responsable de las transiciones a baja velocidad, $1^3\Pi - 8^3\Pi$, para cada uno de los dos subsistemas, y el acoplamiento radial entre dichos estados. El segundo cálculo consiste en la inclusión de los estados $1^3\Sigma^+$, $1^3\Pi_+$, $8^3\Pi_+$ y $8^3\Delta_+$, en el caso de la simetría $^3A'$, y de los estados $1^3\Pi_-$, $8^3\Pi_-$, $8^3\Sigma^-$ y $8^3\Delta_-$, en el caso de la $^3A''$, incluyendo los acoplamientos radiales y rotacionales correspondientes. El resultado fue que, aunque los cálculos a dos estados producen errores pequeños, hay cierta influencia de los acoplamientos rotacionales, de forma que para obtener una sección eficaz igual a la producida en el cálculo con la base completa, es preciso realizar cálculos a cuatro estados. De esta forma, en la figura 3.19 se representa el conjunto de estados y los correspondientes acoplamientos empleados en este cálculo a bajas velocidades.

En la figura 3.20 se ha representado la sección eficaz obtenida en este cálculo. En esta figura también se ha marcado la curva resultante de la aplicación del modelo Landau-Zener-Langevin.

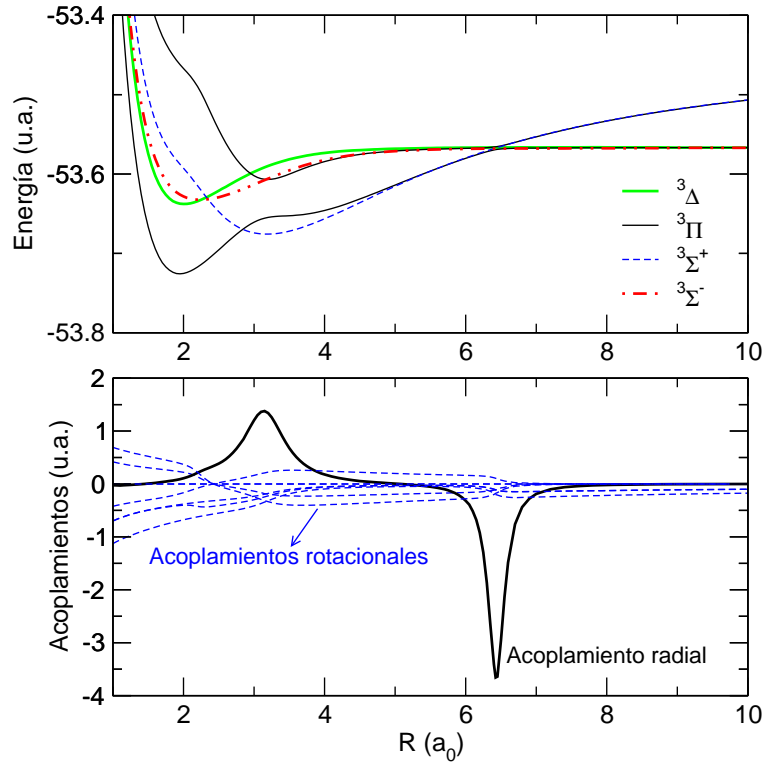


Figura 3.19: Curvas de energía y acoplamientos empleados en el cálculo de secciones eficaces a baja velocidad.

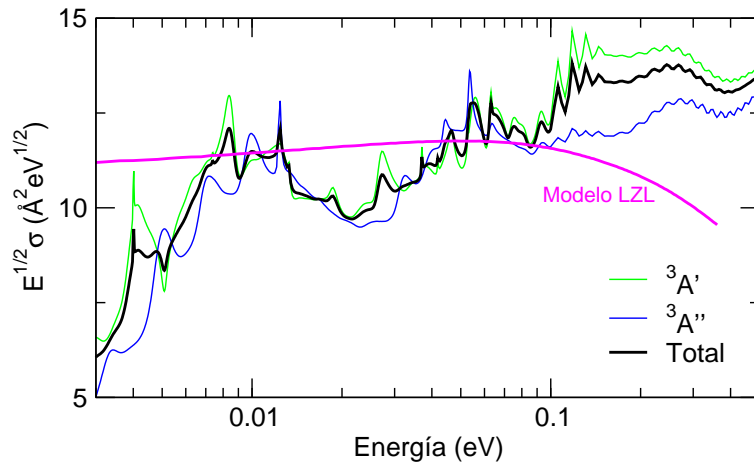


Figura 3.20: Detalle de la sección eficaz de CE a bajas velocidades.

El modelo Langevin (ver por ejemplo [97, 52]) asume que la sección eficaz varía como $\sigma\sqrt{E}$, de forma que si se representa el producto de la sección eficaz por la raíz de la energía ha de obtenerse un valor constante. En nuestro caso la sección eficaz tiene valores en torno a la curva predicha por el modelo Langevin, pero no se ajusta a este modelo debido a que la probabilidad de transición no es igual a 1, como asume este modelo para colisiones con $b < b_{max} = (2\alpha q^2/\varepsilon)^{1/4}$, donde α es la polarizabilidad del $H(1s)$ y ε la energía en unidades del centro de masas. Sin embargo, para ajustar más este modelo a nuestros resultados se puede realizar una pequeña variación de él que consiste en considerar que la probabilidad de transición se estima usando el modelo Landau-Zener. De esta forma, podemos aplicar lo que denominamos modelo Landau-Zener-Langevin. Según el modelo Landau-Zener, y como habíamos visto anteriormente, la probabilidad viene dada por:

$$p = \exp[-2\pi H_{12}^2/av_R] \quad (3.16)$$

donde H_{12} es la interacción, $a = d(H_{22} - H_{11})/dR$ y v_R la velocidad radial en el punto de cruce:

$$v_R = v \left[1 - \frac{H_{11}(R_0)}{\varepsilon} - \frac{b^2}{R_0^2} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

Introduciendo esta expresión para la probabilidad de transición en las ecuaciones del modelo Langevin, éste predice que la sección eficaz viene dada por la ecuación:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{b_{max}} bP(b)db \simeq 2\pi \int_0^{b_{max}} b2p(1-p)db \quad (3.18)$$

Se ha aplicado este modelo empleando los parámetros del cruce entre los estados $1^3\Pi - 8^3\Pi$ y el valor numérico del potencial correspondiente al canal de entrada de la reacción, y en la figura 3.20 se ha representado la curva resultante. El razonable acuerdo cualitativo entre los datos proporcionados por este modelo y los valores obtenidos en el cálculo cuántico indica que los parámetros determinantes de la sección eficaz son b_{max} y la probabilidad de transición en el punto de cruce entre los estados. No obstante, de los sistemas estudiados en esta tesis, es en la colisión $N^{2+} + H$ donde se obtiene una comparación con peor acuerdo.

Estructuras resonantes.

Un detalle a destacar de la estructura de la sección eficaz a bajas energías es la presencia de picos, como los encontrados en [98], [99] y cuyo estudio

detallado proporciona la conclusión de que se debe a resonancias conocidas como “shape resonances” o resonancias de forma. Éstas se deben a la existencia de un mínimo en el potencial del canal de entrada (ver figura 3.22), el cual es capaz de albergar varios estados vibracionales. Para un rango de energías determinado (anchura de la resonancia) se produce un aumento brusco de la sección eficaz, debido a que a un valor definido de J se establece una barrera en el potencial, y el electrón queda atrapado durante un breve periodo de tiempo. Mediante un análisis de la contribución de cada onda parcial y con la ayuda del programa LEVEL 7.7 [100], el cual resuelve la ecuación de Schrödinger en una dimensión para niveles ligados y cuasiligados de un potencial con un mínimo o un doble mínimo, es posible asignar un número cuántico vibracional y rotacional a cada una de las resonancias. En la figura 3.21 se ha representado la contribución a la sección eficaz total del subsistema $^3A''$, donde existe un único canal de entrada, así como los números cuánticos vibrorotacionales v y J asignados a los estados resonantes.

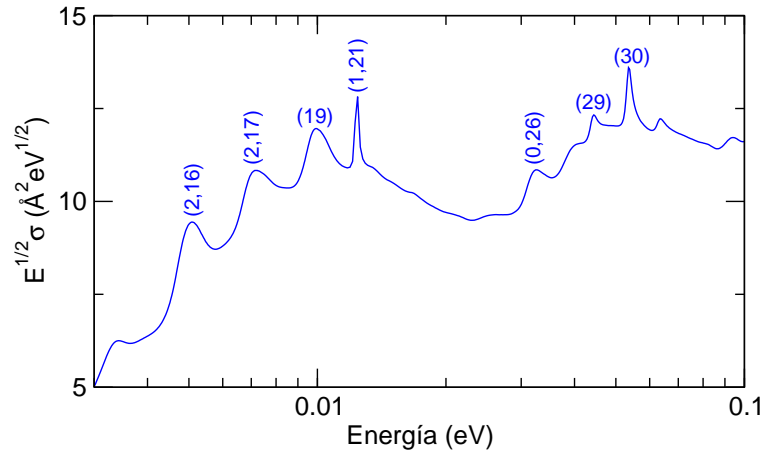


Figura 3.21: Contribución del subsistema $^3A''$ a la sección eficaz total de CE de la reacción 3.1. Los números entre paréntesis corresponden a los números cuánticos vibrorotacionales, (v, J) o (J) , que determinan los estados resonantes.

Como se puede observar en la figura, algunas de estas resonancias sólo tienen asignado el correspondiente número rotacional debido a que se trata de niveles resonantes que se encuentran por encima de la barrera. Para ilustrar esta barrera, la figura 3.22 muestra el potencial efectivo para $J = 21$, calculado según

$$E_{\text{ef}} = E(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \quad (3.19)$$

Se ha elegido este valor de J porque como se observa en la figura 3.21, uno de los niveles resonantes claramente identificados es el que posee los números vibrorotacionales (1,21).

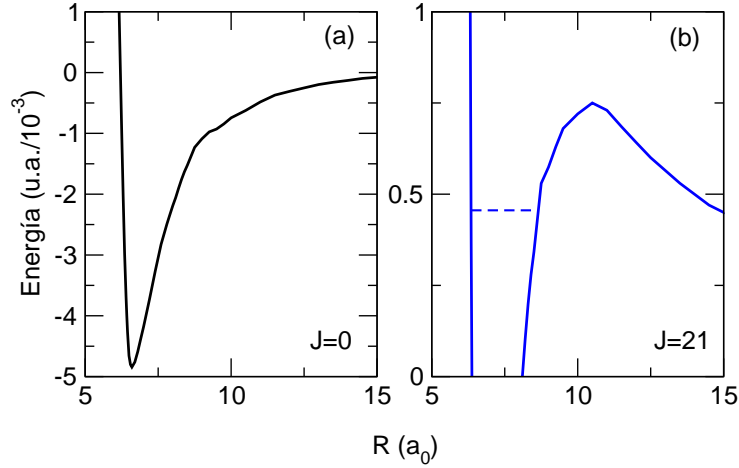


Figura 3.22: (a) Potencial correspondiente al canal de entrada de la reacción 3.1. (b) Potencial efectivo para un valor de $J = 21$. La línea discontinua representa la energía de la resonancia con $v = 1$, $J = 21$.

3.3.3. Efecto isotópico.

Un hecho a tener en cuenta es que los experimentos de haces cuasiparalelos de la referencia [41] emplean deuterio como blanco en lugar de hidrógeno, de forma que es importante estudiar la dependencia isotópica de la sección eficaz. El trabajo de Pieksma *et al.* [41] presenta una sección eficaz menor a los valores teóricos y, en contraste con los resultados obtenidos para otras colisiones, el valor absoluto de la pendiente de la representación logarítmica $\sigma - E$ (ver figura 3.23) es menor que el valor de Langevin 0.5, a $E < 2$ eV. Para comparar nuestros resultados con estos datos experimentales, hemos evaluado la sección eficaz de la reacción con deuterio, la cual es ligeramente más baja que para la reacción con hidrógeno (ver también referencias [97, 101, 22]).

Stancil y Zygelman [101] predicen la existencia de un efecto isotópico de tipo cinemático que se produce en la CE a bajas energías cuando existe un canal de captura dominante. Mediante aplicación del modelo Landau-Zener concluyen que la expresión

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_D} = \frac{1 - 2V_{11}/\mu_H v^2}{1 - 2V_{11}/\mu_D v^2} \quad (3.20)$$

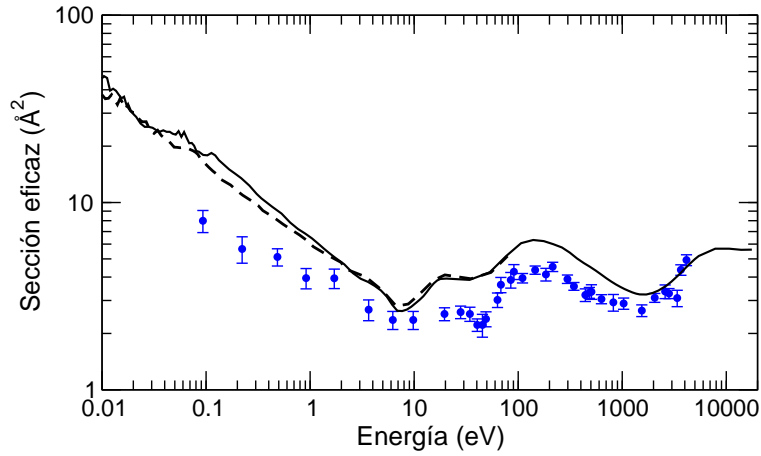


Figura 3.23: Sección eficaz total de CE para la reacción 3.1. —, resultados para la colisión $N^{2+}(2s^22p\ ^2P^\circ) + H$; - - -, resultados para la colisión $N^{2+}(2s^22p\ ^2P^\circ) + D$. •, resultados de Piekma *et al.* [41].

proporciona una relación simple para predecir la magnitud de este efecto.

En nuestro caso, la relación σ_H/σ_D es menor a 1.2, y decrece cuando disminuye la energía para $E > 0.1$ eV, mientras que el modelo de Langevin predice una relación constante de 1.4. Estos resultados están cualitativamente de acuerdo con el modelo cinemático de la referencia [101] a $E > 0.1$ eV, pero no a energías más bajas, donde la aproximación semiclásica de este modelo probablemente no es apropiada.

Observando la figura 3.23 se puede concluir que la disminución de la sección eficaz debida al efecto isotópico, no mejora significativamente el acuerdo con los resultados experimentales. Otra posible explicación de la diferencia con el experimento puede ser un tratamiento inapropiado de las transiciones a otros estados moleculares. En particular, las transiciones a los estados que disocian en $N^+(2s2p^3\ ^3P^\circ)$, cuyas energías presentan cruces evitados con las de los canales de entrada a $R \simeq 11$ a₀, deberían ser relevantes a velocidades tan bajas. Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, se realizaron diferentes tests a este respecto y los resultados proporcionaron una sección eficaz insignificante en el rango de energías considerado. Otro argumento que apoya nuestras consideraciones es que esas posibles transiciones entre los estados 1 y 9, tienen lugar a distancias internucleares muy grandes, en comparación con las que tienen lugar en el cruce evitado más importante. De esta forma, no son probables las interferencias entre ambos y la consideración de las transiciones en el cruce externo produciría un aumento de la

sección eficaz, e igualmente no explicaría la discrepancia con los resultados experimentales.

3.4. Sección eficaz de CE total para la colisión $N^{2+}(2s2p^2\ ^4P) + H(1s)$.

Debido a que, como ya hemos dicho, en los haces experimentales se sospecha la existencia de contaminación por N^{2+} en su primer estado metastable ($2s2p^2\ ^4P$), llevamos a cabo el cálculo de la sección eficaz para la reacción (3.2). En este caso, los estados moleculares que describen el sistema en el inicio de la colisión, tienen multiplicidad triplete y quintete. Por consiguiente, el número total de microestados es 24. Cada triplete contribuye con $3/24$ y cada quintete con $5/24$, con lo que la contribución total será de $9/24$ y $15/24$, por parte de tripletes y quintetes, respectivamente. En este caso, los estados Σ son de paridad $-$, con lo que 8 microestados pertenecen a la simetría A' y 16 a la A'' . La sección eficaz de la reacción vendrá dada por:

$$\sigma(v) = \frac{3}{24} [\sigma(^3\Sigma^-) + \sigma(^3\Pi_+) + \sigma(^3\Pi_-)] + \frac{5}{24} [\sigma(^5\Sigma^-) + \sigma(^5\Pi_+) + \sigma(^5\Pi_-)] \quad (3.21)$$

donde la notación es semejante a la de la ecuación (3.8).

Para calcular la sección eficaz de la reacción (3.2) se ha empleado una base molecular de 50 términos; ésta incluye los 35 estados triplete usados para calcular la reacción (3.1) y 15 estados de multiplicidad quintete. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.24; a modo comparativo, junto a la sección eficaz de la reacción (3.2), se ha representado la sección obtenida para la (3.1).

A $E < 7$ eV y $E > 2$ keV, la sección eficaz de la reacción (3.2) presenta valores similares a los obtenidos para la sección de la reacción (3.1), no así a $7 < E < 2000$ eV donde la forma de ambas secciones eficaces es muy diferente. El mecanismo dominante a bajas energías lo constituyen las transiciones producidas en los cruces evitados $2\ ^3\Sigma^- - 13\ ^3\Sigma^-$ a $8.1\ a_0$, y $2\ ^3\Pi - 11\ ^3\Pi$ a $6.1\ a_0$.

A energías intermedias, los cruces responsables de las transiciones a baja energía son atravesados diabáticamente, no obstante, las principales transiciones se producen entre los mismos estados, ya que el canal de entrada también evita el cruce con los estados $13\ ^3\Sigma^-$ y $11\ ^3\Pi$ a $3\ a_0$ y $2.25\ a_0$ respectivamente.

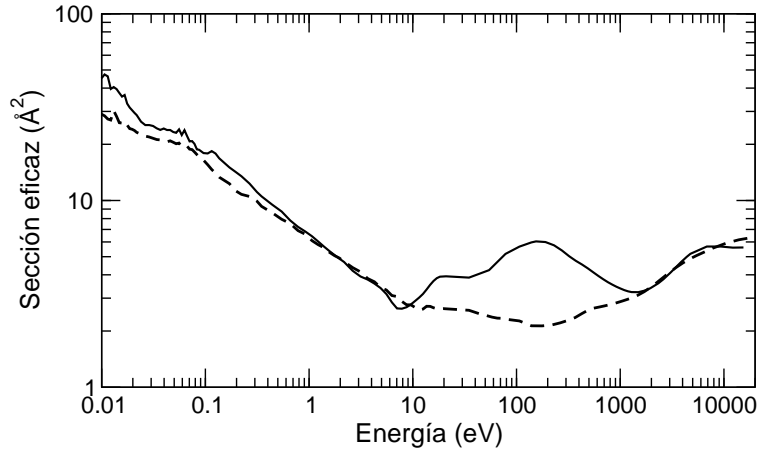


Figura 3.24: Sección eficaz total de CE. —, resultados para la colisión $N^{2+}(2s^22p\ ^2P^\circ) + H$; ---, resultados para la colisión $N^{2+}(2s2p^2\ ^4P) + H$.

A altas energías, las transiciones entre estados de multiplicidad quintete también contribuyen a la sección eficaz; estos estados no presentan cruces evitados con el canal de entrada, por lo que a energías más bajas no son relevantes; sin embargo, a $E \simeq 700$ eV comienzan a ser accesibles, lo que conlleva un aumento significativo de la sección total.

En la figura 3.25 se muestran las probabilidades de transición obtenidas para tres valores de energía representativos de las tres regiones diferenciadas en la sección eficaz. En el panel (c) de la misma figura además se ha representado la contribución de cada uno de los subsistemas. Considerando los factores estadísticos correspondientes, según la ecuación (3.21), se observa que a una energía de 15 keV, la contribución de las transiciones entre estados quintete es comparable a la de tripletes.

Debido a que los valores de la sección eficaz de las dos reacciones estudiadas coinciden a $E < 7$ eV y $E > 2$ keV, en estas regiones no es posible predecir el grado de contaminación de los haces de N^{2+} por la especie $N^{2+}(2s2p^2\ ^4P)$. Sin embargo, a energías intermedias, entre 7 eV y 2 keV, la presencia de especies metaestables en los haces experimentales de iones debe ser fácilmente cuantificable. En este sentido, el buen acuerdo de la sección calculada para la reacción (3.1) con los datos experimentales de [38], [39] y [40] a $E > 300$ eV, indica que debe haber una proporción muy pequeña de iones metaestables en los correspondientes haces iniciales. Por otra parte, el desacuerdo encontrado entre la sección medida en la referencia [41] y la sección calculada en este

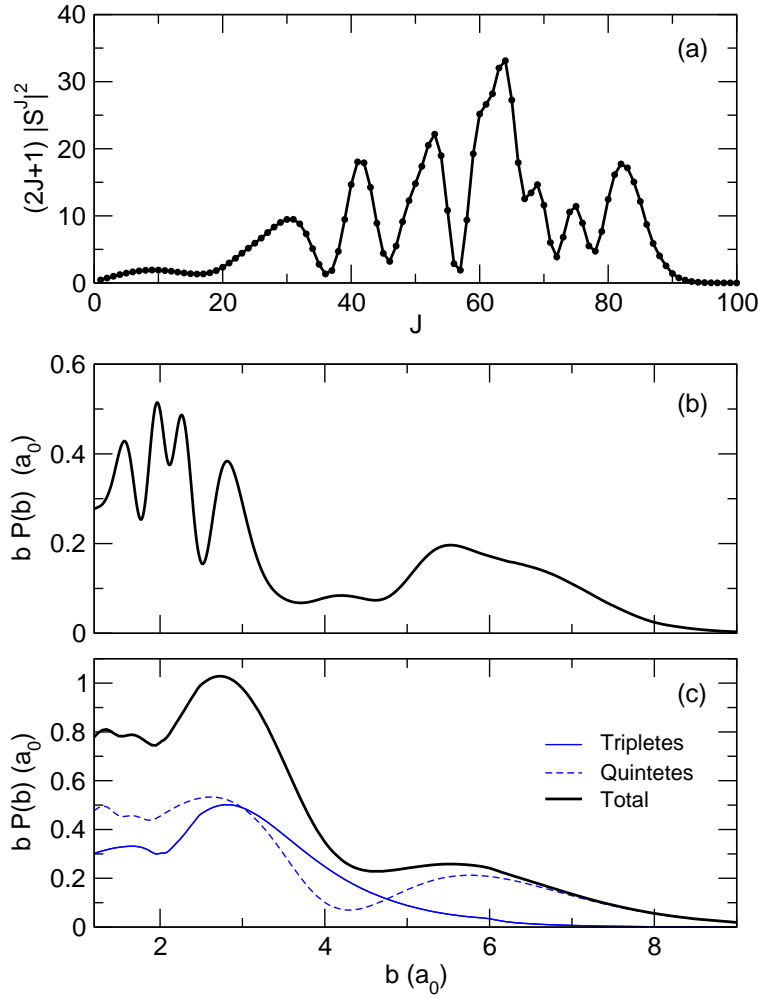


Figura 3.25: Probabilidades de transición para CE total calculadas a las energías (a) 0.84 eV; (b) 115 eV; (c) 15 keV.

trabajo en la región $7 < E < 2000$ eV, es atribuible a una gran proporción de iones metaestables en el experimento. Para ilustrar este hecho, en la figura 3.26 se muestran las secciones calculadas en el presente trabajo para las reacciones (3.1) y (3.2), así como una combinación de ambas simulando la contaminación de un haz de N^{2+} por un 40 % de la especie metaestable $N^{2+}(2s2p^2 \ ^4P)$, la cual presenta un acuerdo excelente con los resultados de [41]. No obstante, con este mismo argumento no es posible dar una explicación para el desplazamiento del máximo encontrado en nuestra sección eficaz con respecto a las medidas de la referencia [40].

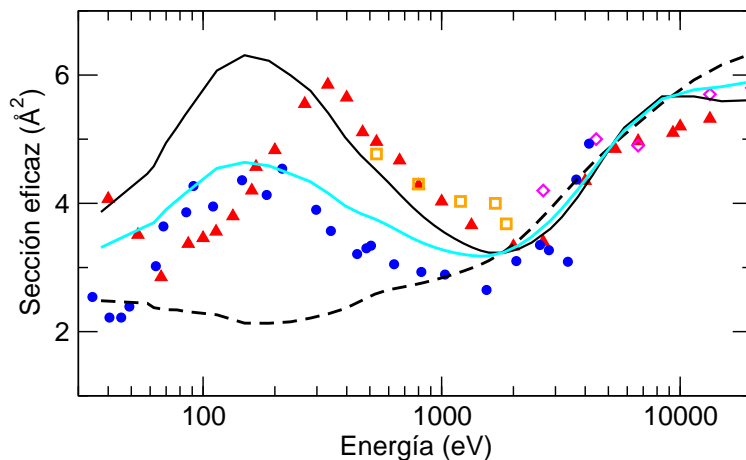


Figura 3.26: Sección eficaz total de CE. —, reacción (3.1); ---, reacción (3.2). —, sección eficaz obtenida para un haz de N^{2+} que contiene 60 % de la especie fundamental ($2s^2 2p^2 \ ^2P^\circ$) y 40 % de metaestable ($2s^2 2p^2 \ ^4P$). Resultados experimentales: ●, [41]; ▲, [40]; □, [39]; ◇, [38].

3.5. Secciones parciales de CE.

En los últimos trabajos experimentales [20], la técnica DTES ha permitido obtener secciones eficaces parciales, a través de la medida del espectro de cambio de energía para un haz incidente puro de iones en estado fundamental. El espectro obtenido por Voulot *et al.* [20] presenta tres picos a $\Delta E \simeq 4.6, 2.5$ y -2 eV, correspondientes a transiciones a los estados $N^+(2s^2 2p^3 \ ^3D^\circ)$, $(2s^2 2p^3 \ ^3P^\circ)$ y $(2s^2 2p^3 s \ ^1P^\circ$ ó $^3P^\circ)$. Según esto, en la figura 3.27 comparamos las secciones de CE a estos canales calculadas en el presente trabajo, con las medidas de Voulot *et al.* [20] y otros resultados previos medidos en este mismo laboratorio, empleando un haz primario de N^{2+} que contenía una proporción desconocida de la especie metaestable. En la figura también se han incluido las secciones parciales calculadas para la población de los estados $11 \ ^3P^\circ$ y $15 \ ^3D$ en la reacción (3.2), ya que éstos son los canales cuya diferencia de energía con el canal de entrada es igual a la diferencia entre los estados $8 \ ^3D^\circ$ y $9 \ ^3P^\circ$ y el canal de entrada de la reacción (3.1), de forma que deberían producir picos solapados con los anteriores en el espectro de cambio de energía. El acuerdo entre nuestros resultados y las medidas experimentales es razonablemente bueno, encontrando sin embargo, el mismo desplazamiento del máximo que aparece en la sección total (figura 3.10).

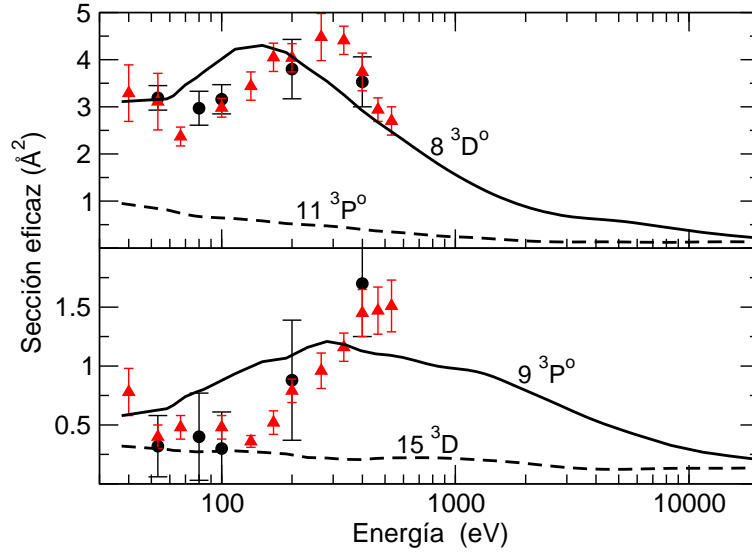


Figura 3.27: Secciones parciales de CE a los estados indicados. Presente trabajo: —, reacción (3.1); ---, reacción (3.2). Resultados experimentales: ●, [20]; ▲, [40].

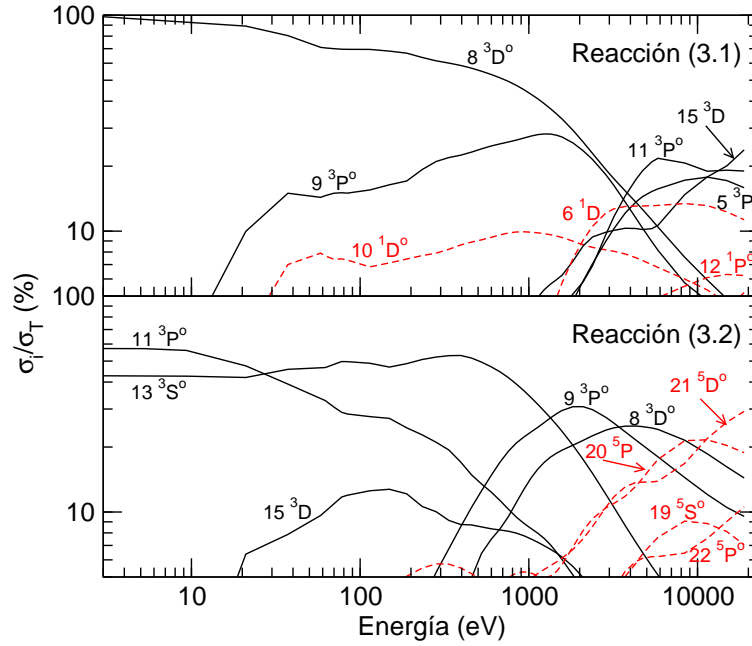


Figura 3.28: Contribución en % de las secciones de CE a los canales individuales indicados, en las reacciones (3.1) y (3.2).

Con el fin de mostrar las secciones parciales a todos los canales de captura, en la figura 3.28 se representa la contribución en % a la sección total de los canales individuales, poblados a través de las reacciones (3.1) y (3.2), en el rango de energías $30 \text{ eV} < E < 20 \text{ keV}$. Ésta ha sido calculada como:

$$\gamma_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_T} \times 100 \quad (3.22)$$

donde σ_i es la sección eficaz de captura al canal i y σ_T la sección de CE total.

Para explicar la contribución de las secciones individuales a la sección de CE total, en las figuras 3.29 y 3.30 se muestran las probabilidades de transición en función del parámetro de impacto para la población de cada canal a través de las reacciones (3.1) y (3.2) respectivamente.

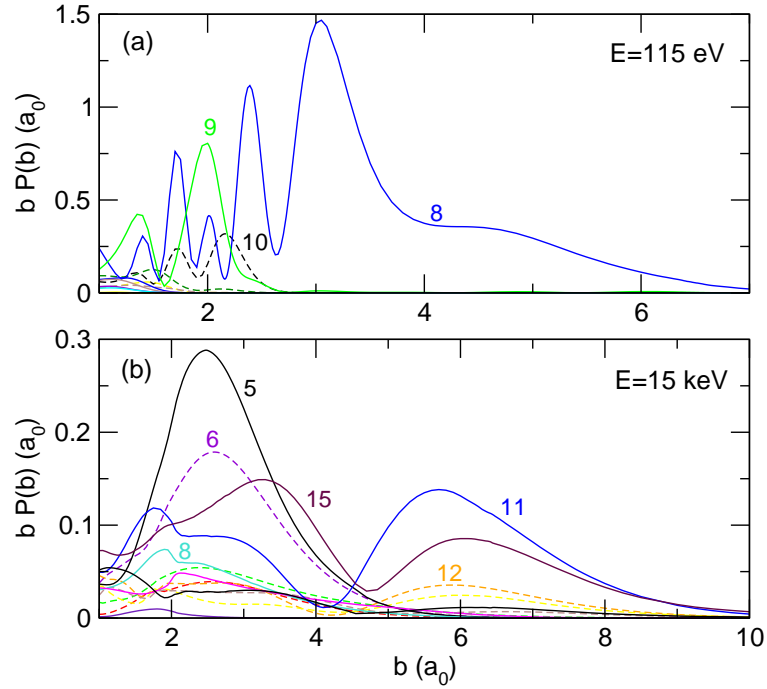


Figura 3.29: Probabilidades de transición individuales de CE a través de la reacción (3.1), a las energías de impacto indicadas en los paneles.

Como se ha discutido anteriormente, a las energías más bajas consideradas en este cálculo, la reacción (3.1) produce principalmente la captura en los estados que correlacionan con el canal 8, a través del cruce evitado $1^3\Pi - 8^3\Pi$ a $R \simeq 6.5 a_0$, de forma que la sección total coincide con la sección parcial de CE a este canal. A energías intermedias, el cruce responsable de

las transiciones a baja energía es atravesado diabáticamente, y la sección eficaz se debe a transiciones en los cruces $1\ ^3\Pi - 8\ ^3\Pi$ y $1\ ^3\Pi - 9\ ^3\Pi$ a $R = 3.25\ a_0$ y $R \simeq 2.25\ a_0$ respectivamente. De esta forma, en la figura 3.29 se observa que las probabilidades de transición correspondientes presentan máximos a los valores de b que corresponden a la distancia internuclear donde se encuentran los cruces. A altas energías, las probabilidades de transición de la figura 3.29 muestran transiciones a muchos estados, tanto singletes como tripletes, que presentan cruces evitados muy internos con el canal de entrada o, que incluso no evitando el cruce, a energías tan altas son accesibles. Así, la CE a los estados 5, 6, 11 y 15, constituye una contribución importante a la sección total.

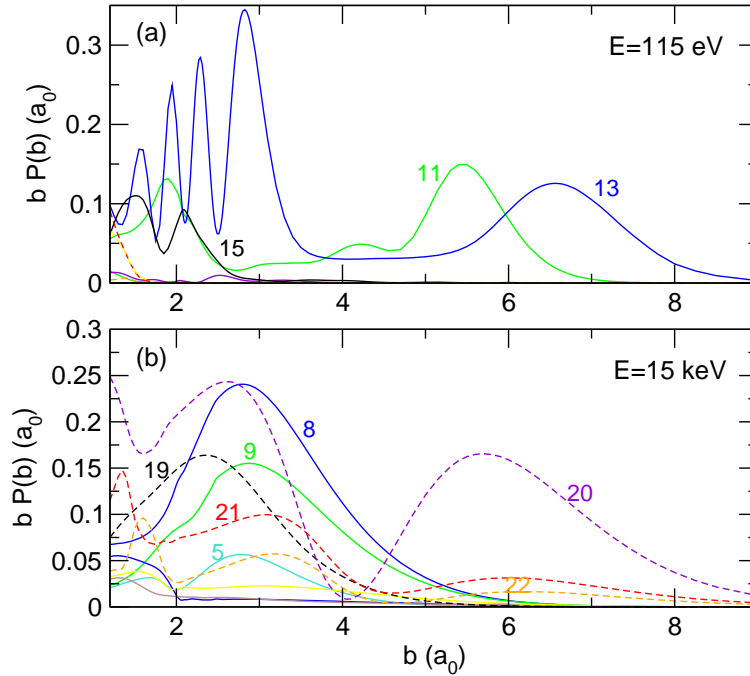


Figura 3.30: Probabilidades de transición individuales de CE a través de la reacción (3.2), a las energías de impacto indicadas en los paneles.

En el caso de la reacción (3.2), sólo los canales 13 y 11 contribuyen a la sección eficaz total a baja energía, los cuales se pueblan a través de los cruces evitados $2\ ^3\Sigma^- - 13\ ^3\Sigma^-$ a $8.1\ a_0$, y $2\ ^3\Pi - 11\ ^3\Pi$ a $6.1\ a_0$. Los porcentajes representados en la figura 3.28 son debidos a la mezcla estadística inicial: los estados que evitan el cruce a $8.1\ a_0$ tienen simetría Σ^- , de tal forma que éstos sólo aparecen en el subsistema $^3A''$ y por tanto, su peso estadístico es $1/8$; por su parte, los estados que correlacionan con el canal 11 se pueblan en el

cruce evitado entre los estados $2\ ^3\Pi$ y $-11\ ^3\Pi$, con lo que aparecerán en los subsistemas $^3A'$ y $^3A''$, y su peso estadístico será $2/8$. A energías intermedias estos cruces son atravesados diabáticamente y las principales transiciones tienen lugar a $R \simeq 3\ a_0$ y $R \simeq 2.25\ a_0$ a través de los acoplamientos radiales $2\ ^3\Sigma^- - 13\ ^3\Sigma^-$ y $2\ ^3\Pi - 11\ ^3\Pi$, lo que también proporciona la población dominante de los canales 13 y 11. Como en el caso de la reacción (3.1), a altas energías llegan a ser accesibles otros canales triplete como el 8 y 9, y quintete: 19, 20 y 21 (ver figura 3.30).

3.6. Constantes de velocidad.

La extensión del cálculo de secciones eficaces a energías tan bajas, nos permite efectuar el cálculo de las constantes de velocidad derivadas de esas secciones eficaces. En la literatura se ha definido la constante de velocidad con multitud de expresiones. En este trabajo se han calculado estas constantes $k(T)$ como el promedio de la sección eficaz sobre una distribución maxwelliana de las velocidades:

$$k_{ij}(T) = \left(\frac{\mu}{2\pi K_B T} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty v_r^3 \sigma_{if}(v_r) \exp\left(\frac{-\mu v_r^2}{2K_B T} \right) dv_r \quad (3.23)$$

donde μ es la masa reducida del sistema, K_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, v_r la velocidad relativa y σ_{if} la sección eficaz de CE.

Los valores resultantes de la aplicación de esta ecuación se muestran en la figura 3.31 y en la tabla 3.3. Junto a los valores calculados en el presente trabajo se han representado los resultados obtenidos en el trabajo de la referencia [31]. Asimismo, Herrero *et al.* calcularon las constantes de velocidad derivadas de la sección eficaz de Bienstock *et al.* [43], cuyos resultados también se muestran en la figura 3.31. Puesto que la sección eficaz presentada en este trabajo y la de Bienstock *et al.* son muy similares, se encuentra esta misma concordancia para las constantes de velocidad. Sin embargo, y como se ha explicado con anterioridad, tras hacer desaparecer el máximo espúreo existente en nuestros primeros resultados y en los de Herrero *et al.*, mediante el cálculo de los datos moleculares a mayor número de distancias internucleares, la forma y el valor de ambas secciones eficaces es diferente, obteniendo esa misma discrepancia en el caso de las constantes de velocidad.

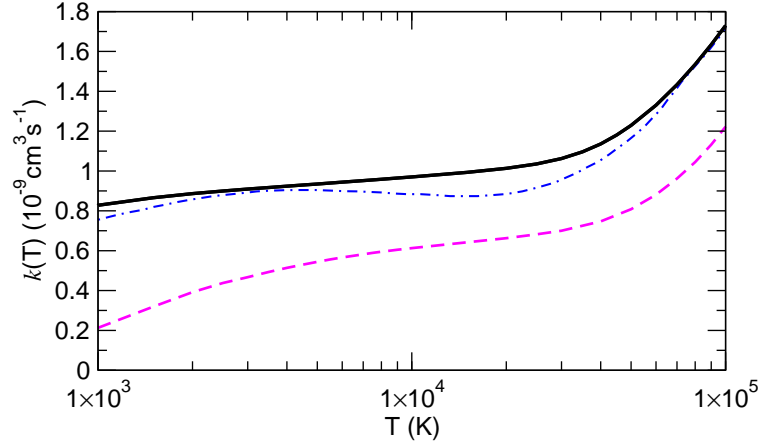


Figura 3.31: Constantes de velocidad calculadas para la reacción (3.1) en función de la temperatura. —, presente trabajo. Resultados previos: - - -, resultados de Herrero *et al.* [31]; - . -, resultados de Herrero *et al.* evaluados a partir de la sección eficaz de Bienstock *et al.* [43]

Tabla 3.3: Constantes de velocidad en $10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ para las reacciones (3.1) y (3.2).

T (K)	$k_{3.1}$	$k_{3.2}$	T (K)	$k_{3.1}$	$k_{3.2}$
100	0.46312	0.41483	7000	0.95174	0.88465
200	0.59312	0.50366	8000	0.95857	0.89912
300	0.65966	0.56116	9000	0.96469	0.91202
400	0.70483	0.60055	10000	0.97027	0.92368
500	0.73830	0.62854	20000	1.01334	1.00425
1000	0.82782	0.70016	30000	1.06250	1.06181
1500	0.86587	0.73618	40000	1.13596	1.11869
2000	0.88640	0.76151	50000	1.22873	1.17615
2500	0.89963	0.78166	60000	1.33023	1.23110
3000	0.90935	0.79863	70000	1.43343	1.28235
4000	0.92378	0.82652	80000	1.53502	1.33028
5000	0.93484	0.84914	90000	1.63390	1.37577
6000	0.94395	0.86820	100000	1.73000	1.41968

CAPÍTULO 4

Sistema de colisión $O^{2+} + H$

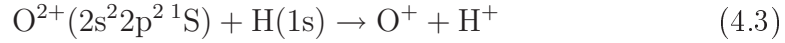
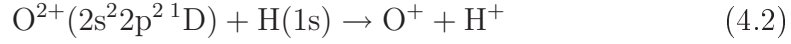
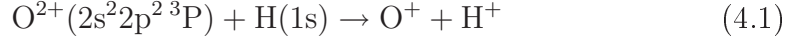
En este capítulo se tratará la colisión entre el ion O^{2+} y el átomo de hidrógeno. Al igual que en el caso del sistema $N^{2+} + H(1s)$, hemos obtenido resultados de secciones eficaces de captura electrónica totales y parciales, en el rango de energías $2 \times 10^{-3} \text{ eV} - 3.2 \text{ keV}$, siendo la región de bajas velocidades el principal objeto de este trabajo. Las secciones eficaces obtenidas en esta región, son las necesarias para calcular constantes de velocidad, con lo que se han obtenido valores de éstas en el rango de temperaturas ($10^2 - 10^5 \text{ K}$). De nuevo se han analizado todos estos resultados, destacando un estudio detallado sobre las estructuras resonantes de la sección eficaz, mucho más claras y significativas en este caso que en el del sistema $N^{2+} + H(1s)$.

4.1. Curvas de energía potencial y acoplamientos no adiabáticos.

Al igual que en el caso de la colisión $N^{2+} + H(1s)$, el primer paso es la obtención de los datos moleculares necesarios para evaluar posteriormente las secciones eficaces. Éstos son, las curvas de energía potencial y los acoplamientos no adiabáticos de la cuasimolécula $(OH)^{2+}$.

En este caso, los haces de iones experimentales son una mezcla de proporciones desconocidas del ion O^{2+} en estado fundamental, $(2s^2 2p^2 \ ^3P)$, y en sus dos primeros estados metaestables, $(2s^2 2p^2 \ ^1D)$ y $(2s^2 2p^2 \ ^1S)$. Por tanto,

en los experimentos de este sistema pueden tener lugar tres reacciones:



Basándonos en el estudio sobre la correlación de términos desarrollado en el capítulo anterior se obtiene la lista de los estados moleculares de la cuasimolécula $(\text{OH})^{2+}$ enumerada en la tabla 4.1. De esta forma, el canal de entrada de la reacción (4.1) correlaciona con estados moleculares de multiplicidad doblete y cuadruplete, ${}^2,4\Pi$, ${}^2,4\Sigma^-$. Los canales de entrada de las reacciones (4.2) y (4.3) correlacionan con estados de multiplicidad doblete; ${}^2\Sigma^+$, ${}^2\Pi$ y ${}^2\Delta$ en el caso de la reacción donde el canal de entrada es el primer estado metaestable, y ${}^2\Sigma^+$ en el caso de la reacción con el segundo metaestable. Conocidos los estados necesarios, se calculan los estados moleculares ϕ_j de multiplicidad doblete y cuadruplete para las simetrías A' y A'' , y las energías de estos estados ϵ_j .

Los cálculos moleculares de este sistema fueron realizados por distintos miembros de nuestro grupo, y los detalles relativos a estos cálculos pueden encontrarse en [70], de forma que en esta tesis sólo serán mencionados algunos aspectos relevantes, y expuestos los principales resultados.

Para este cálculo la base de gaussianas centradas en los núcleos de O y H se obtuvo de la referencia [93]. Ésta consiste en [4s,3p,2d] y [3s,2p] gaussianas contraídas desde {14s,9p,4d} y {8s,4p}, respectivamente.

Los OM's fueron obtenidos en un cálculo RHF-SCF del sistema $(\text{OH})^{5+}$, ya que en este caso, en el límite $R \rightarrow \infty$ la configuración SCF correlaciona con la configuración $1s^2 2s^2$ del O^{4+} , de forma que los orbitales $2p_x$ y $2p_y$, vacíos, tienen los mismos coeficientes y la misma energía, describiendo con la misma exactitud todos los estados involucrados.

Para obtener los estados moleculares y las energías, se llevó a cabo un cálculo MRCI, similar al descrito en el capítulo anterior, en el que el espacio CI se construyó desde un conjunto de 160 configuraciones de referencia. El espacio final de configuraciones contuvo 20000 determinantes de Slater, lo que mejora significativamente los cálculos previos sobre este sistema; por ejemplo, el cálculo de Honvault *et al.* [45] incluía menos de 400. Considerando configuraciones con una contribución a la energía mayor que 5×10^{-6} Hartree, se obtuvieron los 18 cuadrupletes y 27 dobletes de más baja energía.

En la tabla 4.1 se muestran las diferencias entre las energías calculadas, relativas a la energía del estado fundamental del O^{2+} (3P). Con el fin de com-

pararlas con los datos experimentales [94, 95], también se han incluido estos valores. Asimismo, se muestran los estados moleculares que correlacionan con los canales atómicos correspondientes.

Tabla 4.1: Comparación entre las diferencias de energía de los estados de O^+ y O^{2+} (en eV), y los valores experimentales [94, 95]. También se muestran los estados moleculares de la cuasimolécula $(OH)^{2+}$ con los que correlacionan los canales atómicos.

i	Estado atómico	Presente trabajo	[94, 95]	Estados moleculares
1	$O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^3P)$	0.000	0.000	$^{2,4}\Sigma^-, ^{2,4}\Pi$
2	$O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^1D)$	2.718	2.514	$^2\Sigma^+, ^2\Pi, ^2\Delta$
3	$O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^1S)$	5.570	5.355	$^2\Sigma^+$
4	$O^{2+}(2s 2p^3 \ ^5S^\circ)$	7.178	7.480	$^4\Sigma^-$
5	$O^+(2s 2p^4 \ ^4P)$	-20.006	-20.289	$^4\Sigma^-, ^4\Pi$
6	$O^+(2s 2p^4 \ ^2D)$	-13.995	-14.566	$^2\Sigma^+, ^2\Pi, ^2\Delta$
7	$O^+(2s^2 2p^2 3s \ ^4P)$	-12.093	-12.180	$^4\Sigma^-, ^4\Pi$
8	$O^+(2s^2 2p^2 3s \ ^2P)$	-11.568	-11.728	$^2\Sigma^-, ^2\Pi$
9	$O^+(2s 2p^4 \ ^2S)$	-10.218	-10.857	$^2\Sigma^+$
10	$O^+(2s^2 2p^2 3p \ ^2S^\circ)$	-9.464	-9.861	$^2\Sigma^-$

Analizando los datos expuestos en la tabla 4.1, se concluye que los errores en las diferencias de energía son menores a 0.5 eV; sin embargo, para asegurar la precisión de estos datos moleculares, hemos recalculado las energías de los estados de multiplicidad cuádruplete empleando una base de gaussianas mejorada. Ésta consiste en $[4s, 3p, 2d, 1f]$ funciones centradas en el núcleo de oxígeno. Asimismo, se ha reducido el límite de selección perturbativa a 5×10^{-7} Hartree, obteniendo un espacio CI de 70000 configuraciones a $R < 2$ a₀. El resultado es una diferencia de energía asintótica entre los canales relevantes a bajas energías para la reacción (4.1), $O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^3P)$ y $O^+(2s 2p^4 \ ^4P)$, que difiere en menos de 0.18 eV de los valores experimentales. Esto nos permite llevar el cálculo de secciones eficaces de CE hasta energías del orden de 10^{-3} eV.

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran las curvas de energía de los estados de multiplicidad doblete y cuádruplete, respectivamente. Los canales de entrada de la reacción (4.1) son los estados $1^4\Sigma^-, 1^4\Pi, 1^2\Sigma^-$ y $1^2\Pi$, y las transiciones más importantes tendrán lugar entre los canales 1 – 5 de multiplicidad cuádruplete; no obstante, a velocidades muy altas, las transiciones

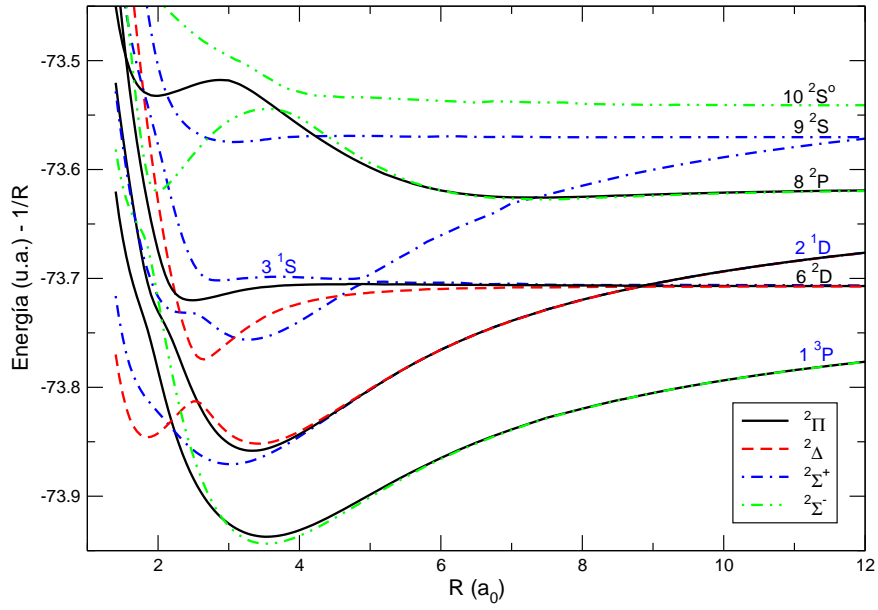


Figura 4.1: Curvas de energía del sistema $(\text{OH})^{2+}$: subsistema doblete. La numeración de los canales se corresponde con la de la tabla 4.1.

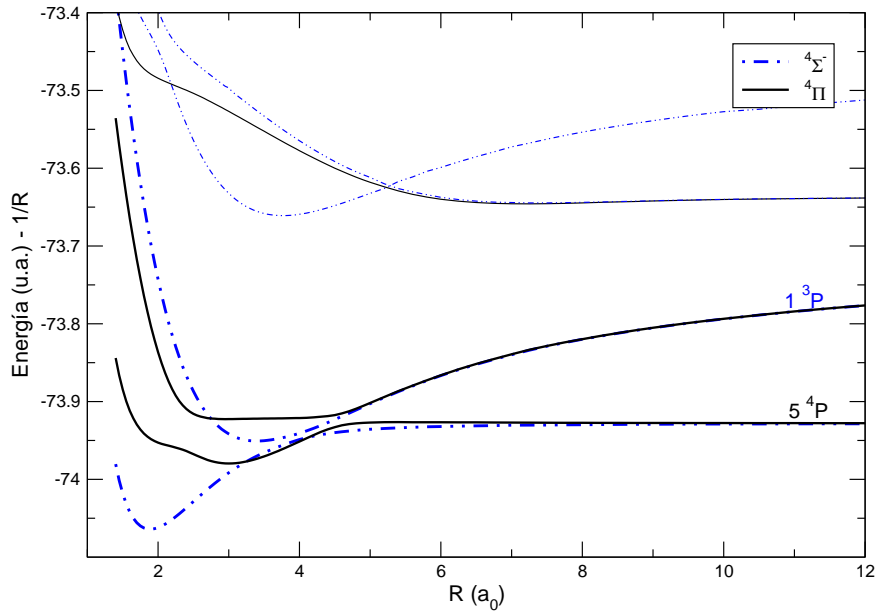


Figura 4.2: Curvas de energía del sistema $(\text{OH})^{2+}$: subsistema cuadruplete. La numeración de los canales se corresponde con la de la tabla 4.1.

que involucran otros canales también serán relevantes.

Entre las energías de los estados $1^4\Sigma^- - 5^4\Sigma^-$ se produce un cruce evitado a $R \simeq 4 \text{ a}_0$, mientras que entre los estados $1^4\Pi - 5^4\Pi$ existe un doble cruce que tiene lugar a $R \simeq 2.5$ y 4.5 a_0 . De esta forma, los acoplamientos radiales representados en la figura 4.3(a) entre estos estados presentan picos a los valores de R correspondientes. En el subsistema doblete, las energías de los canales de entrada no presentan cruces evitados con las de otros estados, de forma que en el caso de la reacción (4.1), entre los estados de esta multiplicidad no se producirán transiciones importantes.

En el caso de la reacción (4.2) los canales de entrada son los estados $2^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$ y $2^2\Delta$. Las transiciones que contribuyen más a la sección eficaz a altas velocidades se producirán entre los estados correspondientes de los multipletes 2 y 6, debido a los cruces existentes entre estos estados a valores de R entre 2 y 3 (ver figura 4.3(a)). A bajas velocidades, las transiciones principales tendrán lugar entre los estados de estos mismos multipletes, $2^2\Sigma^+ - 6^2\Sigma^+$, $2^2\Pi - 6^2\Pi$ y $2^2\Delta - 6^2\Delta$, en los cruces que tienen lugar a $R \simeq 8.8 \text{ a}_0$, y que a velocidades más altas son atravesados casi diabáticamente (ver figura 4.3(c)).

La energía del estado molecular $3^2\Sigma^+$, que es el canal de entrada de la reacción (4.3), presenta cruces evitados con la del estado $2^2\Sigma^+$ (canal de entrada de la reacción (4.2)) a $R \simeq 2.5$ y 4.8 a_0 , de forma que el acoplamiento radial entre estos estados presenta picos a estos valores de R , como se muestra en la figura 4.3(d). Aunque no hay otros cruces importantes que involucren el canal de entrada de esta reacción y otros estados de captura, las transiciones más significativas tendrán lugar a través del acoplamiento radial entre los estados $3^2\Sigma^+ - 9^2\Sigma^+$ representado en la figura 4.3(d).

En la figura 4.4 se han representado algunos acoplamientos rotacionales importantes. Se han seleccionado aquellos que involucran un estado molecular correspondiente a los canales de entrada de alguna de las tres reacciones estudiadas y otros estados de distinta simetría que tienden al mismo límite asintótico, por ser estos acoplamientos los que inducen modificaciones importantes en las transiciones producidas a través de los acoplamientos radiales. Asimismo, se muestran otros acoplamientos rotacionales entre estados que están próximos en energía o entre aquellos en los que términos de los mismos multipletes presentan acoplamientos radiales importantes.

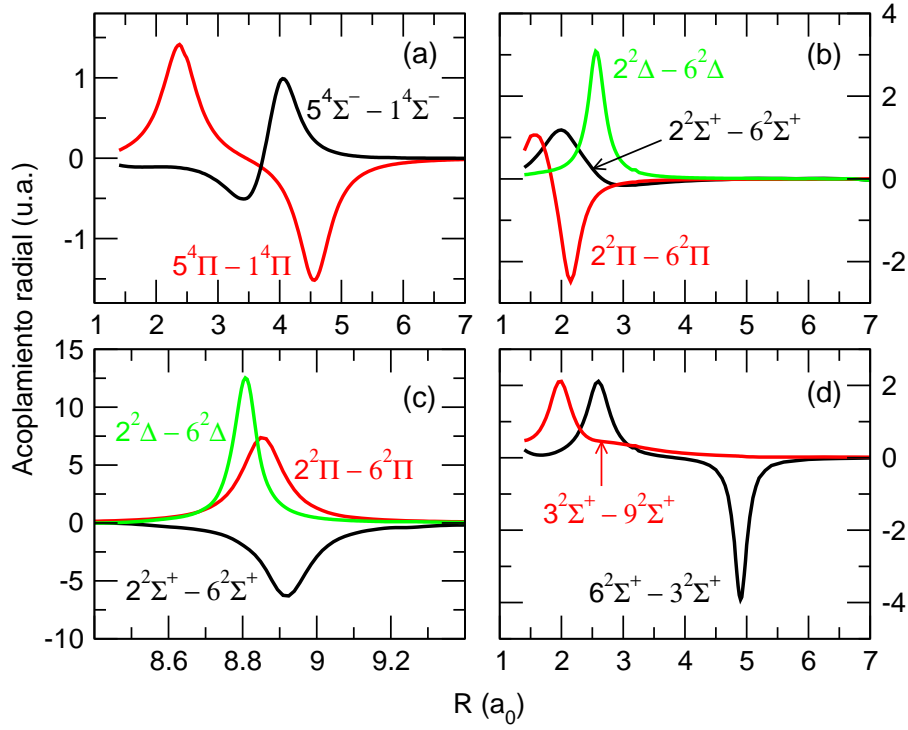


Figura 4.3: Acoplamientos radiales seleccionados entre términos de diferentes canales indicados en los paneles.

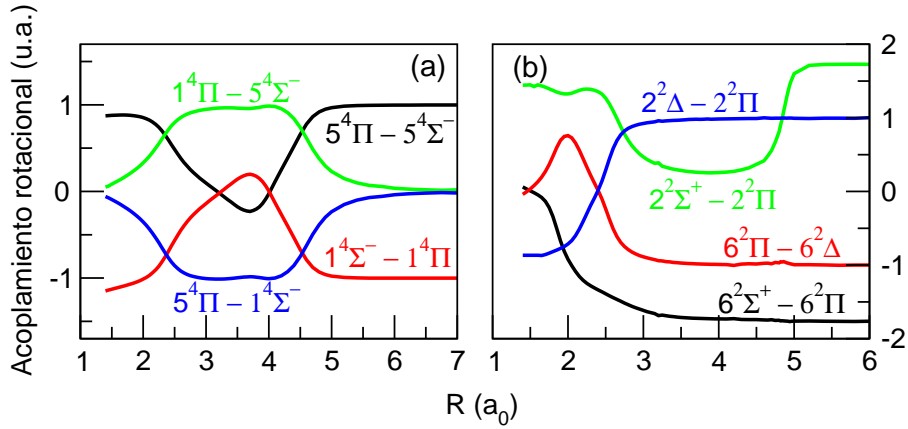


Figura 4.4: Acoplamientos rotacionales seleccionados entre términos de diferentes canales indicados en los paneles.

4.2. Secciones eficaces de CE a altas energías.

En este apartado se detallarán brevemente los resultados obtenidos para las secciones eficaces semiclásicas de las tres reacciones estudiadas a altas velocidades. El objeto principal de esta tesis es el cálculo cuántico a bajas velocidades, y será en esta región en la que nos centraremos más adelante.

Comenzamos por estudiar la contribución estadística de cada subsistema en cada una de las tres reacciones; ésta se expresa como

$$\sigma(v) = \frac{1}{9} [\sigma(^2\Sigma^-) + \sigma(^2\Pi_+) + \sigma(^2\Pi_-)] + \frac{2}{9} [\sigma(^4\Sigma^-) + \sigma(^4\Pi_+) + \sigma(^4\Pi_-)] \quad (4.4)$$

en el caso de la reacción (4.1), y

$$\sigma(v) = \frac{1}{3} [\sigma(^2\Sigma^+) + \sigma(^2\Pi_+) + \sigma(^2\Pi_-)] \quad (4.5)$$

para la reacción (4.2), donde la notación es similar a la de la ecuación (3.8).

En el caso de la reacción (4.3), sólo hay un canal de entrada de forma que, obviamente, la contribución de las transiciones que involucran este canal será del 100 %.

Las secciones eficaces totales se muestran en la figura 4.5. Asimismo, se ha representado la contribución de los estados de multiplicidad cuádruple para mostrar que, incluso a tan altas velocidades, las transiciones entre estados del subsistema cuádruple son el proceso dominante en la reacción (4.1). En la figura 4.6 se muestra la contribución de los canales individuales a $40 \text{ eV} < E < 3.5 \text{ keV}$, calculada según la ecuación (3.22). A $E < 1.3 \text{ keV}$, el proceso (4.1) involucra la captura del electrón en el orbital 2p, con la excitación simultánea de un electrón 2s a un orbital 2p (canales de salida 5 y 6 de la tabla 4.1). Estos resultados están de acuerdo con el espectro de energía translacional de las referencias [102, 103]. A energías más altas, la captura en el orbital 3s (canales 7 y 8) comienza a competir con el proceso anterior, y estas transiciones son las responsables del incremento de la sección eficaz total a $E > 1.3 \text{ keV}$.

La reacción (4.2) tiene lugar a través de transiciones en los cruces evitados $2^2\Sigma^+ - 6^2\Sigma^+$, $2^2\Pi - 6^2\Pi$ y $2^2\Delta - 6^2\Delta$, lo que explica que $\text{O}^+(^2\text{D})$ sea el producto más abundante de esta reacción. $\text{O}^+(^2\text{S})$ es un producto secundario de este proceso, con una contribución que alcanza el 10 % a 1.2 keV aproximadamente (ver figura 4.6(b)). Este canal se puebla a través de un mecanismo en dos etapas $6^2\Sigma^+ - 3^2\Sigma^+ - 9^2\Sigma^+$. De nuevo, nuestros resultados

son consistentes con los del espectro de [102]. La sección eficaz de la reacción (4.2) es prácticamente constante porque a altas energías, la despoblación de los estados individuales a través de los acoplamientos rotacionales incrementa la efectividad de las transiciones en los cruces evitados de los multipletes 2 – 6.

Por último, el mecanismo de captura en la reacción (4.3) involucra, principalmente, transiciones desde el canal de entrada $3^2\Sigma^+$ a los estados $2^2\Sigma^+$ (y de ahí al $6^2\Sigma^+$, en la última parte de la colisión) y $9^2\Sigma^+$ (ver los acoplamientos correspondientes en la figura 4.3(d)). El cruce $3^2\Sigma^+ - 2^2\Sigma^+$ a $R \simeq 4.8 a_0$ es atravesado diabáticamente cuando se incrementa la velocidad, lo que explica el decrecimiento de la sección eficaz total de la reacción (4.3) al aumentar la energía. A $E > 1 \text{ keV}$, las transiciones $3^2\Sigma^+ - 9^2\Sigma^+$ empiezan a ser importantes, incrementando la sección eficaz parcial de formación de $O^+(^2S)$ (ver figura 4.6(c)).

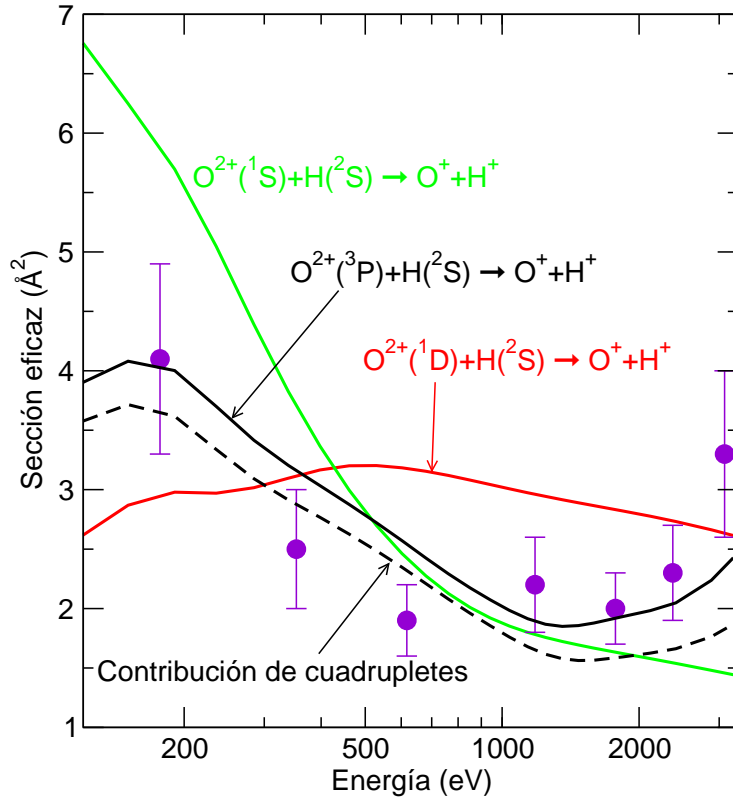


Figura 4.5: Secciones eficaces de CE total para las tres reacciones estudiadas tal como están indicadas. ●, resultados experimentales de Phaneuf *et al.* [48].

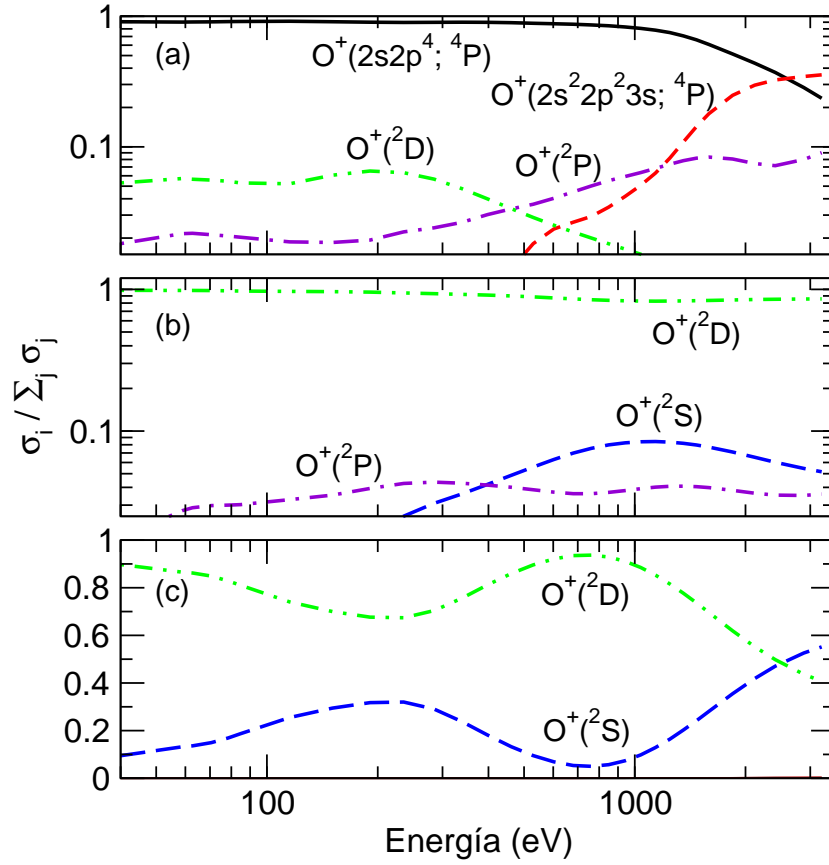


Figura 4.6: Contribución de los canales individuales a la sección eficaz total de las tres reacciones estudiadas. (a): reacción (4.1); (b): reacción (4.2); (c): reacción (4.3).

Los símbolos que aparecen en la figura 4.5 son los resultados experimentales de Phaneuf *et al.* [48], y la comparación con nuestros valores muestra un acuerdo excelente entre teoría y experimento. De esta forma, nuestros resultados indican que no existe contaminación por especies metaestables en el haz experimental. Por otra parte, la comparación con los resultados semi-clásicos de Honvault *et al.* [45] (no representados en la figura), muestra un desacuerdo entre ambos cálculos porque, aunque el orden de magnitud de la sección eficaz de la reacción (4.1) es similar a la nuestra, no reproduce el decaimiento de la sección experimental a $E > 450$ eV, lo que es debido a las limitaciones de su cálculo molecular.

4.3. Secciones eficaces de CE a energías intermedias.

4.3.1. Sección eficaz para la colisión $O^{2+}(2s^2 2p^2 \ ^3P) + H(1s)$.

A $E < 200$ eV, las secciones eficaces de las tres reacciones posibles se han calculado empleando la metodología cuántica explicada en el capítulo 2. Con el fin de establecer una comparación entre las secciones calculadas mediante las aproximaciones cuántica y semiclásica, en la figura 4.7 se muestra la sección eficaz total de CE para la reacción (4.1), diferenciando ambas regiones, y observándose una concordancia excelente.

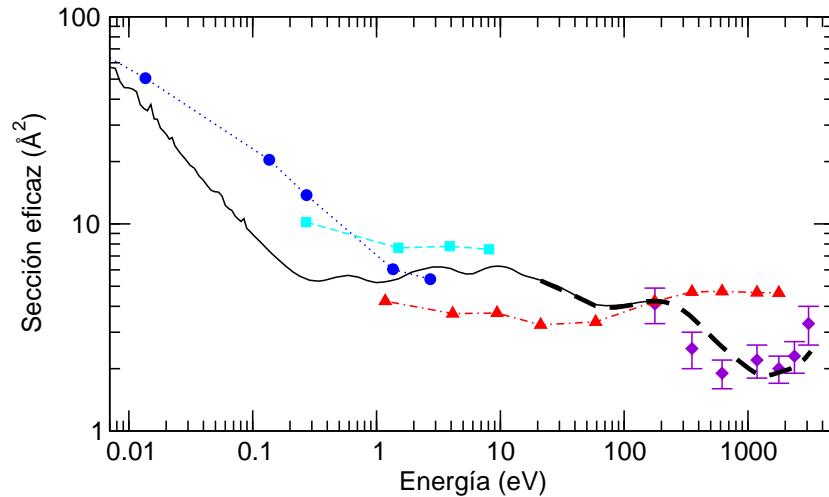


Figura 4.7: Sección eficaz total de CE para la reacción (4.1): —, cálculo cuántico; ---, cálculo semiclásico [70]. Resultados previos: ■, [46]; ●, [36]; ▲, [45]; ◆, [48].

La sección eficaz de la reacción (4.1) se debe principalmente a transiciones entre los términos de los canales del subsistema cuádruplete 1 – 4. En la figura 4.8(a) se muestra la contribución de este subsistema a la sección total. Se observa que a $E < 15$ eV, la base empleada para realizar el cálculo dinámico se puede reducir a una que contenga los multipletes completos de estos dos canales, esto es, los estados moleculares $1^4\Sigma^-$, $1^4\Pi_+$, $1^4\Pi_-$, $5^4\Sigma^-$, $5^4\Pi_+$ y $5^4\Pi_-$. Según esto, a bajas energías, la base molecular empleada consta de seis estados.

Centrándonos en la región de energías intermedias, $0.3 < E < 100$ eV, la sección eficaz de la reacción (4.1) presenta una estructura oscilatoria en función de la energía. Esta estructura viene causada por un efecto de interferencia entre las transiciones producidas en los dos cruces evitados entre los estados $1^4\Pi - 5^4\Pi$ a $R \simeq 2.5$ y 4.5 a₀. De esta forma, en la figura 4.8(b) se muestra la contribución de cada canal de entrada a la sección total. Se observa como en la sección debida a transiciones que involucran a alguno de los dos estados Π aparecen una serie de oscilaciones, mientras que en la sección debida a transiciones desde el estado $1^4\Sigma^-$, y que presenta un único cruce evitado con el $5^4\Sigma^-$, esas oscilaciones desaparecen.

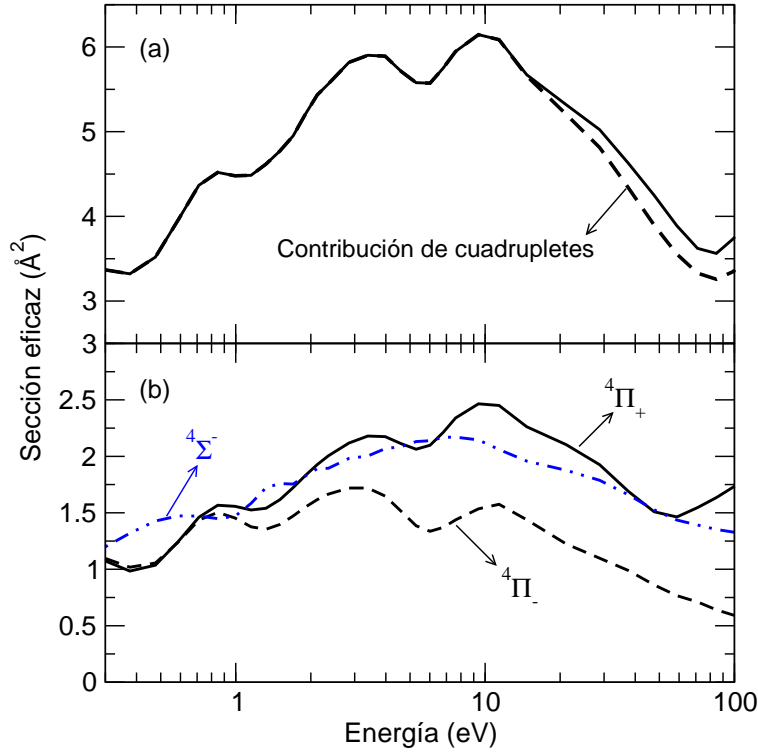


Figura 4.8: (a) Sección eficaz total de CE y contribución de cuádrupletes para la reacción (4.1). (b) Contribución de cada canal de entrada a la sección total de CE de la reacción (4.1).

Para ilustrar este efecto, en la figura 4.9 se muestran las probabilidades de transición entre los estados $1^4\Pi^+ - 5^4\Pi^+$ a distintos valores de la energía en esta región. Para obtener estos $bP(b)$ se considera $b = J/\mu v$, e ilustran que a la energía más baja, las transiciones dominantes son las que se producen a valores de b que equivalen a $R \simeq 4.5$ a₀. Al ir aumentando la energía, en

ambos cruces, $R \simeq 2.5$ y $4.5 a_0$, se producen transiciones importantes, para tener a energías más altas prácticamente sólo la población del estado $5^4\Pi^+$ en el cruce a $R \simeq 2.5 a_0$.

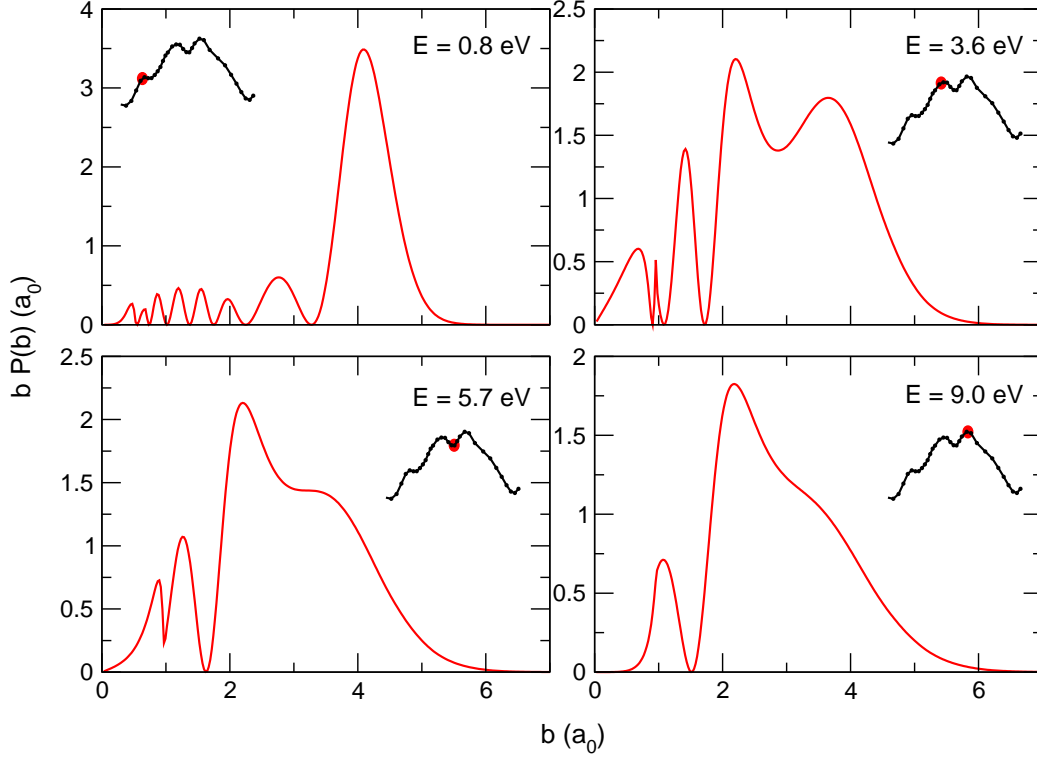


Figura 4.9: Probabilidades de transición entre los estados $1^4\Pi^+ - 5^4\Pi^+$ a los valores de energía indicados en los paneles. En cada uno, además se indica gráficamente la posición sobre la curva de la sección eficaz de la figura 4.8.

Comparando nuestros resultados con los publicados en los trabajos previos (figura 4.7) se puede decir, que en la región de energías intermedias, los resultados de Honvault *et al.* [45, 36], que realizaron cálculos cuántico y semiclásico de la sección eficaz, muestran cierto desacuerdo con los nuestros, debido a las diferencias entre ambos cálculos moleculares. Asimismo, el cálculo de Heil *et al.* [46] (basado en los datos moleculares de Butler *et al.* [47]) proporciona una sección eficaz que se asemeja más a la nuestra. Si parametrizamos el cruce entre los estados $1^4\Pi^+ - 5^4\Pi^+$ a $R \simeq 4.5 a_0$, y aplicamos la aproximación Landau-Zener de las ecuaciones (3.9) – (3.12), podremos obtener una comparación entre las secciones eficaces, en función de la precisión de los datos moleculares en los cruces evitados. De esta forma, en la tabla 4.2 se muestran los parámetros obtenidos en nuestro caso, así como los extraídos de los trabajos [36, 104].

Tabla 4.2: Parámetros Landau-Zener en el cruce entre los estados $1^4\Pi^+ - 5^4\Pi^+$ y comparación con los de Butler *et al.* [104] y Honvault *et al.* [36].

Parámetros LZ	a (hartrees/ a_0)	H_{12} (hartrees)	R_0 (a_0)
Presente trabajo	0.0466	0.00757	4.57
Butler <i>et al.</i>	0.0434	0.00698	4.80
Honvault <i>et al.</i>	0.0494	0.00187	4.50

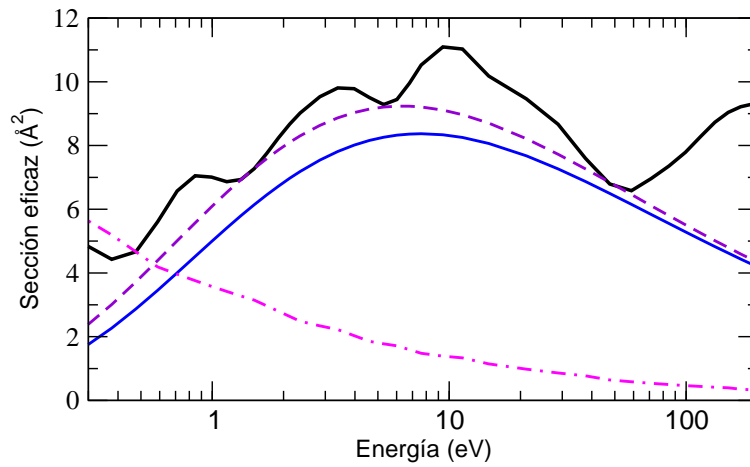


Figura 4.10: Sección eficaz debida al subsistema $^4A'$ (No se ha considerado la contribución estadística). Estimación Landau-Zener empleando los parámetros de: —, presente trabajo; ---, Butler *et al.* [104]; -.-, Honvault *et al.* [36].

Si estimamos la sección eficaz debida a transiciones en este cruce mediante la aproximación Landau-Zener, empleando los parámetros de la tabla anterior se obtienen los valores representados en la figura 4.10. Mientras que las estimaciones realizadas con los parámetros de nuestro cruce y con los de Butler *et al.* [104] son muy similares entre ellas y con la sección eficaz calculada, la sección estimada con los parámetros de Honvault *et al.* [36] se distancia significativamente de los valores esperados. Según estos resultados, y observando los parámetros de la tabla 4.2 se pueden extraer dos conclusiones: el parámetro determinante es la diferencia de energía en el cruce evitado, de forma que una diferencia significativa en su valor produce secciones eficaces muy distintas; y las diferencias encontradas entre los valores de la sección

eficaz calculada y la de Honvault *et al.* [36] se deben definitivamente a las diferencias existentes entre los datos moleculares de ambos.

4.3.2. Sección eficaz para las colisiones $O^{2+}(2s^22p^2\ ^1D)$ y $O^{2+}(2s^22p^2\ ^1S) + H(1s)$.

En la figura 4.11 se muestran las secciones eficaces obtenidas para las reacciones (4.2) y (4.3).

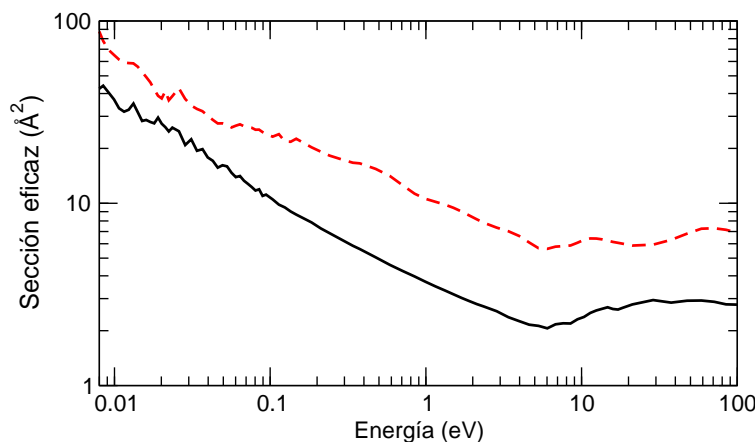


Figura 4.11: Sección eficaz de CE total para: —, reacción (4.2); - - -, reacción (4.3).

A energías intermedias, y consideraremos también en este apartado la región de bajas energías, la reacción (4.2) tiene lugar a través de transiciones ocurridas en los cruces $2^2\Sigma^+ - 6^2\Sigma^+$, $2^2\Pi - 6^2\Pi$ y $2^2\Delta - 6^2\Delta$. A $E > 0.5$ eV las transiciones se producen principalmente en los cruces a $R \simeq 2 - 3$ a₀. Al ir disminuyendo la velocidad, el proyectil no tiene suficiente energía para acercarse tanto, y la sección eficaz se debe entonces a la población de los términos del canal 6 en los cruces a $R \simeq 8.8$ a₀. Para ilustrar estos mecanismos, en la figura 4.12 se muestran las probabilidades de transición a dos valores de energía diferentes, en los que predomina uno de los dos mecanismos explicados anteriormente.

En cuanto a la reacción (4.3), en la figura 4.11 se aprecia que la sección eficaz tiene una forma muy similar a la de la (4.2). Esto es debido fundamentalmente a que el principal mecanismo de captura en esta reacción, se produce en los mismos cruces evitados que el de la reacción (4.2). Se trata, en realidad, de un mecanismo que involucra los estados de los multipletes 2,

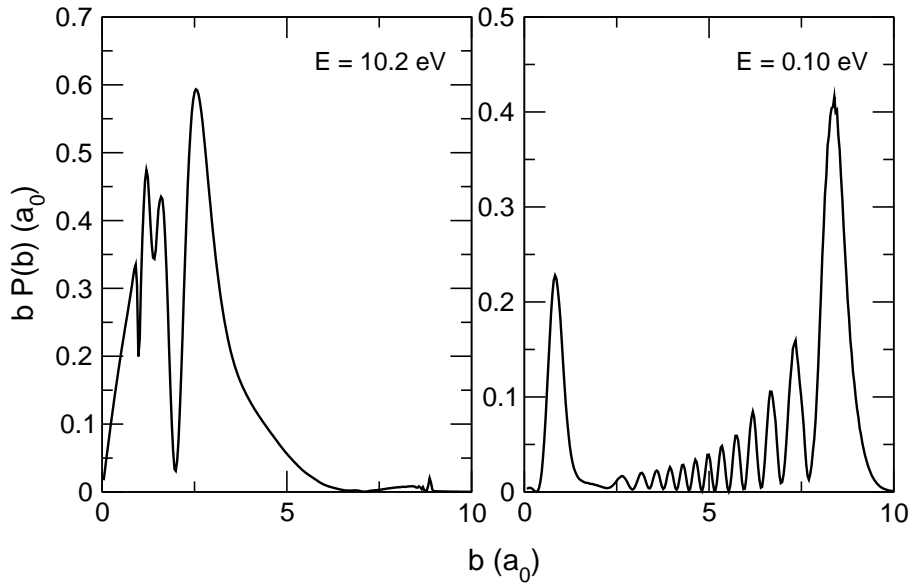


Figura 4.12: Probabilidades de transición para la captura desde el estado $2^2\Pi_-$ en la reacción (4.2).

3 y 6. El canal de entrada de la reacción es el estado $3^2\Sigma^+$ y éste presenta un cruce evitado con el $2^2\Sigma^+$ a $R \simeq 5 a_0$. En este cruce se producen las transiciones que pueblan este último estado, teniendo lugar de nuevo el mecanismo de captura entre los términos de los canales 2 – 6, a $R \simeq 8.8 a_0$.

4.4. Secciones eficaces de CE a bajas energías. Estructuras resonantes.

A bajas velocidades, la reacción (4.1) tiene lugar a través de la captura en los estados del canal 5 del subsistema cuádruplete, de forma que la base empleada para el cálculo de secciones eficaces consta únicamente de estos estados y los canales de entrada correspondientes. No obstante, se realizaron dos cálculos distintos para obtener la sección eficaz total en este rango de energías. En el primero de ellos, se considera la suma de las secciones eficaces obtenidas en dos cálculos a dos estados, incluyendo los dos de simetría Σ en uno de ellos, y los dos estados Π en el otro. En este caso, cada uno de estos dos cálculos considera únicamente los dos estados correspondientes y el acoplamiento radial entre ellos. La segunda opción consiste en un sólo cálculo que incluye los cuatro estados de los multipletes 1 y 5, de forma que

en este caso, además de los acoplamientos radiales, se incluyen también los rotacionales. En la figura 4.13 se muestran las secciones eficaces resultantes de estos dos cálculos. Se puede observar que existen diferencias, no sólo en el valor de la sección eficaz, mayor en el caso del cálculo a cuatro estados, sino también en la posición de los picos resonantes. Esto pone de manifiesto que los acoplamientos rotacionales tienen cierta influencia en el resultado por lo que deben ser incluidos en el cálculo.

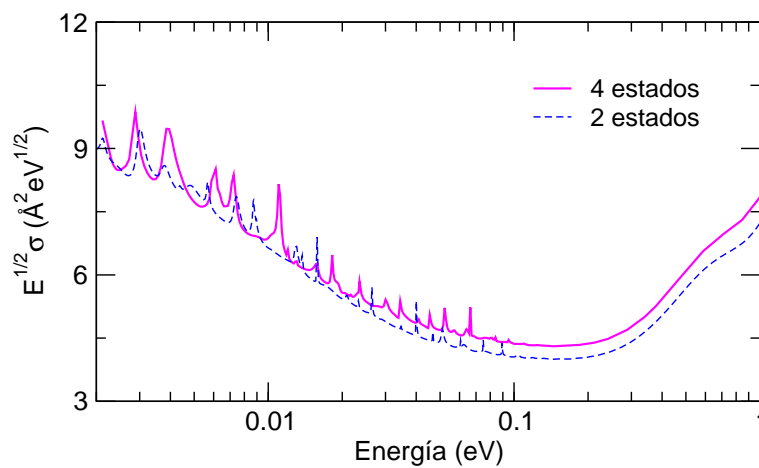


Figura 4.13: Comparación entre las secciones eficaces obtenidas en cálculos a dos y cuatro estados para la reacción (4.1).

En la figura 4.14 se muestra un detalle de las secciones eficaces a baja energía. Éstas presentan un comportamiento tipo Langevin, de forma que en la figura 4.14(a) se ha representado la curva correspondiente a la aplicación del modelo Landau-Zener-Langevin, desarrollado según las ecuaciones (3.16) – (3.18). El acuerdo en este caso entre la estimación realizada con este modelo y la sección eficaz calculada es bastante bueno, a diferencia de lo que ocurría en el caso del sistema $N^{2+} + H$. Igualmente, la sección eficaz a baja velocidad presenta estructuras consideradas “shape resonances” y en la figura 4.14(b) se muestra la contribución del subsistema $^4A'$, por ser éste en el que existe un único canal de entrada, y la asignación de los correspondientes números vibrorotacionales, encontrados con la ayuda del programa LEVEL [100]. En el caso de las resonancias que se encuentran por encima de la barrera centrífuga, lógicamente sólo ha sido posible la asignación del número cuántico rotacional J .

Para ilustrar la forma que tienen estas resonancias y el porqué del aumento de la sección eficaz para el valor de la energía en el que aparecen, en

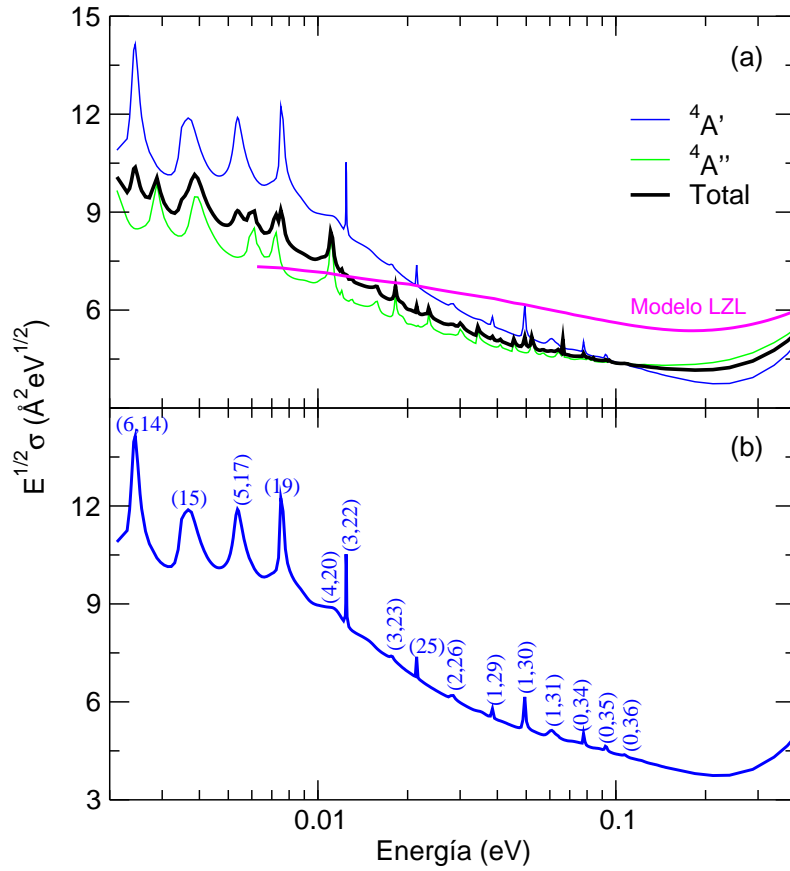


Figura 4.14: (a) Secciones eficaces de CE para la reacción (4.1). También se muestra la estimación de la sección eficaz empleando el modelo Landau-Zener-Langevin. (b) Contribución del subsistema ${}^4A'$ a la sección eficaz total. Los números entre paréntesis son los valores de (v, J) o (J) asignados a cada estado resonante.

la figura 4.15 se ha representado la probabilidad de transición cuántica en función de J (momento angular) para seis valores de la energía determinados, en los que aparecen estructuras resonantes. Las energías seleccionadas son en las que aparecen los picos mejor identificados como resonancias, y se observa como, para cada valor de energía en el que aparece la resonancia, existe un único valor del momento angular J o, dicho de otra forma, una única onda parcial, en la que las transiciones se producen con una probabilidad mucho mayor, de forma que el sumatorio sobre todos los valores de J producirá el aumento encontrado en la sección eficaz.

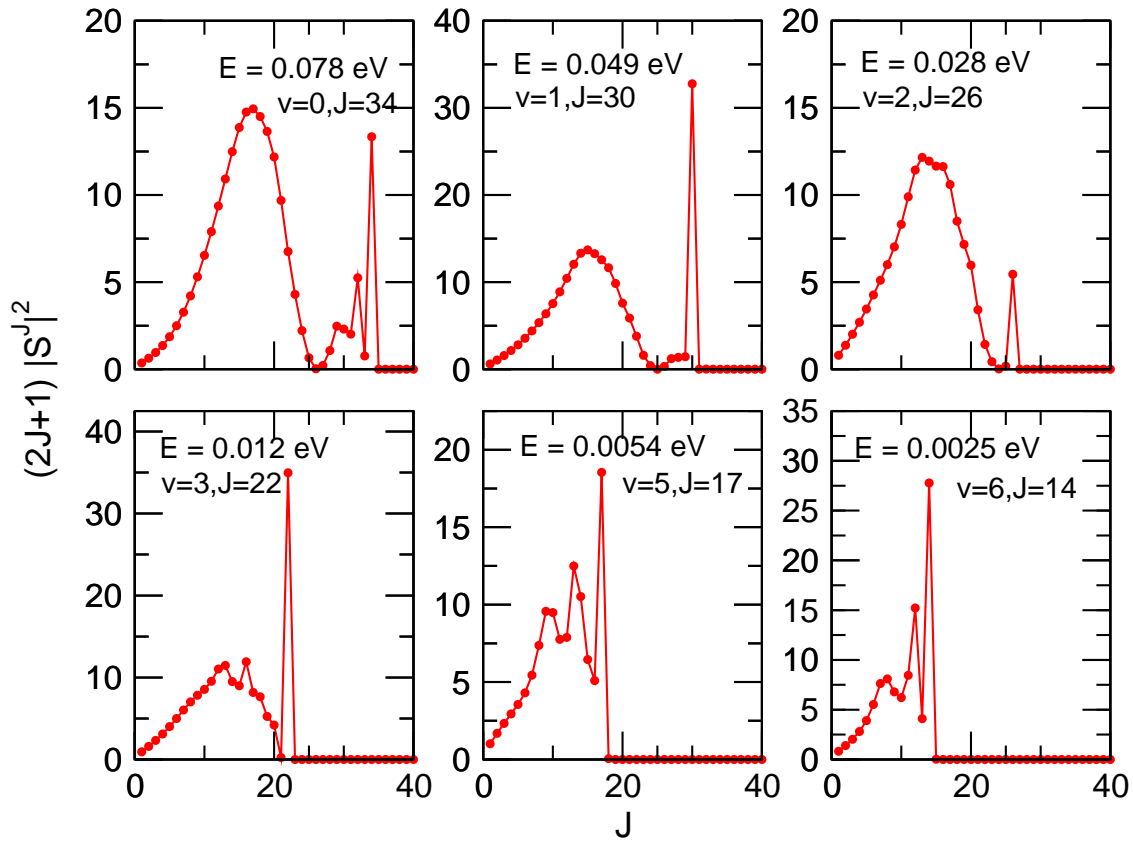


Figura 4.15: Probabilidades de transición para los valores de energía indicados en los paneles. Asimismo se indica los valores de los números vibrorotacionales correspondientes a cada resonancia.

Una segunda forma de ilustrar la contribución de estas resonancias a la sección total es representar la sección eficaz generada por cada una de las ondas parciales, o lo que es lo mismo, de los valores de J correspondientes a estas resonancias, en función de la energía. En la figura 4.16 se representa esta contribución a la sección eficaz total de las secciones producidas por algunas ondas parciales seleccionadas. Se obtienen resultados concordantes con los anteriores, es decir, en cada región en la que la sección eficaz aumenta debido a la existencia de un estado resonante, este aumento se debe a la sección producida por un único valor de J , el correspondiente al número rotacional del estado resonante correspondiente.

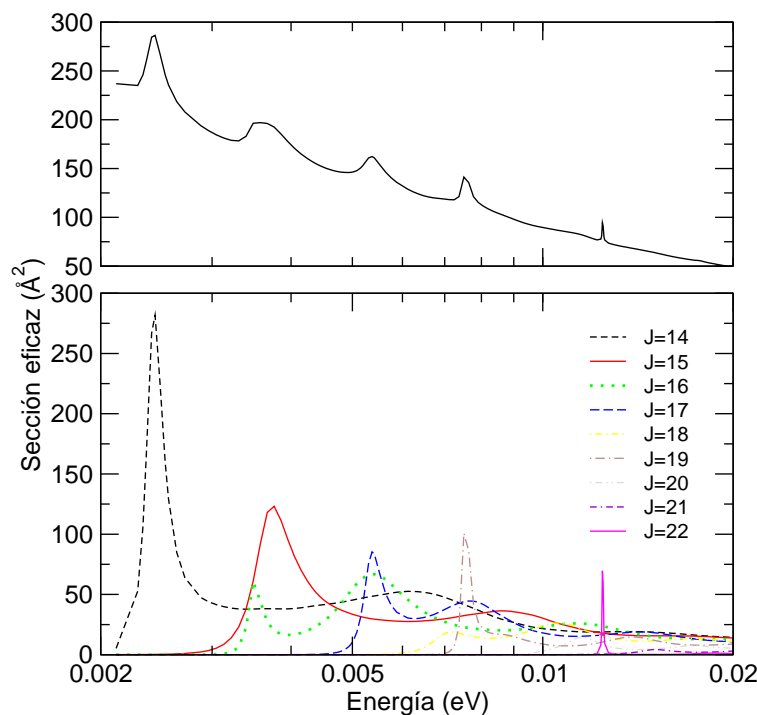


Figura 4.16: Contribución de la sección generada por varias ondas parciales seleccionadas a la sección eficaz de la reacción (4.1), en el caso del subsistema $4A'$.

4.5. Constantes de velocidad.

Como ocurría en el caso del capítulo anterior, la extensión del cálculo de secciones eficaces a velocidades tan bajas, nos ha dado la oportunidad de obtener las constantes de velocidad correspondientes para las tres reacciones estudiadas. Así, hemos calculado estas constantes a $10^2 < T < 10^5$ K de forma que, si aplicamos la ecuación (3.23), se obtienen los resultados representados en la figura 4.17 y en la tabla 4.3.

Observando la figura 4.17 en la que se comparan nuestros resultados para la reacción (4.1) con los obtenidos en los trabajos previos, podemos concluir que existe un excelente acuerdo con los valores de Butler *et al.* [105]. Por otra parte, las constantes de velocidad de Honvault *et al.* [36] presentan valores muy grandes a $T < 2 \times 10^4$ K, dos veces mayores que los nuestros a $T = 10^4$ K. Esto pone de manifiesto la sensibilidad de las constantes de velocidad de la reacción (4.1) a la precisión de los datos moleculares, y en particular en la región de los cruces evitados.

Tabla 4.3: Constantes de velocidad en $10^{-9}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ para las reacciones (4.1), (4.2) y (4.3).

T (K)	$k_{4.1}$	$k_{4.2}$	$k_{4.3}$	T (K)	$k_{4.1}$	$k_{4.2}$	$k_{4.3}$
100	0.53362	0.47935	0.85536	7000	0.71464	0.52104	1.48417
200	0.52153	0.50734	0.88203	8000	0.76481	0.52733	1.50904
300	0.49852	0.50876	0.90861	9000	0.81319	0.53341	1.53125
400	0.48016	0.50603	0.93893	10000	0.85973	0.53933	1.55146
500	0.46613	0.50279	0.96914	20000	1.24359	0.59893	1.71265
1000	0.43607	0.49305	1.09377	30000	1.53854	0.67074	1.87392
1500	0.43975	0.49064	1.18063	40000	1.78217	0.75305	2.04607
2000	0.45679	0.49104	1.24293	50000	1.98734	0.83939	2.21775
2500	0.47931	0.49279	1.28948	60000	2.16168	0.92544	2.38288
3000	0.50418	0.49527	1.32588	70000	2.31143	1.00914	2.54045
4000	0.55659	0.50131	1.38078	80000	2.44169	1.08976	2.69159
5000	0.60995	0.50790	1.42213	90000	2.55653	1.16713	2.83780
6000	0.66288	0.51455	1.45569	100000	2.65907	1.24133	2.98038

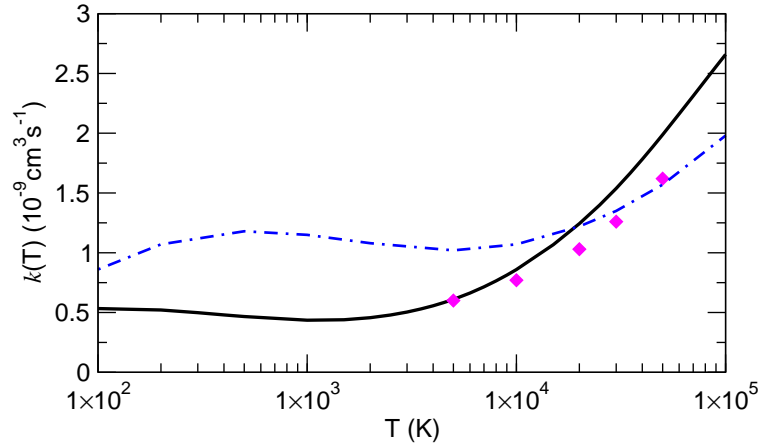
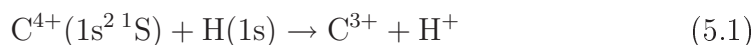


Figura 4.17: Constantes de velocidad calculadas para la reacción (4.1) en función de la temperatura. —, presente trabajo. Resultados previos: ♦, resultados de Butler *et al.* [105]; -.-, resultados de Honvault *et al.* [36]

CAPÍTULO 5

Sistema de colisión $C^{4+} + H$

En este capítulo se tratará la colisión entre el ion C^{4+} y el $H(1s)$, no obstante, a diferencia de los dos capítulos anteriores donde se realizaba un estudio exhaustivo de las secciones eficaces de CE en un amplio rango de energías, en este caso nos centraremos en la región de baja energía, en la que se ha calculado la sección eficaz total de CE para la reacción



y realizado un estudio sobre las estructuras resonantes que aparecen, a energías entre 2×10^{-4} y 3×10^{-2} eV. Los cálculos moleculares y de secciones eficaces a altas energías, realizados previamente por otros miembros de nuestro grupo, pueden encontrarse en [51].

5.1. Curvas de energía potencial y acoplamientos no adiabáticos.

Para calcular la sección eficaz de la reacción (5.1) se realizó un estudio sobre la convergencia de la sección eficaz con respecto al número de estados, llevando a cabo un primer cálculo que incluye una base molecular de 20 estados y posteriormente otro empleando una base de 2 estados. Las energías y los estados moleculares fueron calculados, como se explica en [51], empleando la aproximación de un electrón y un potencial modelo que describe el efecto del core $1s^2$ del ion C^{4+} . Así, las funciones de onda moleculares se expresan como combinaciones lineales de orbitales moleculares de un electrón (OEDM) de

la cuasimolécula BeH^{4+} . Los primeros 20 estados así calculados, y empleados en nuestro primer cálculo de la sección eficaz se muestran en la figura 5.1.

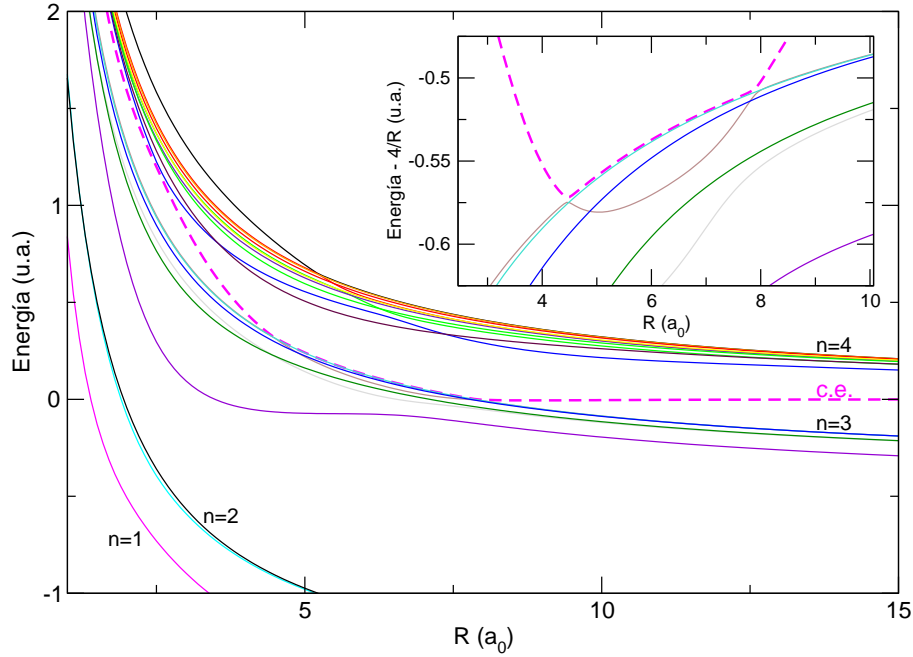


Figura 5.1: Curvas de energía del sistema $(\text{CH})^{4+}$. El cuadro interior muestra en detalle la región de los cruces evitados.

En la figura 5.1 se observa que la curva de energía del canal de entrada de la reacción presenta dos cruces evitados con el estado de simetría Σ que disocia en $\text{C}^{3+}(1s^23d) + \text{H}(1s)$ a $R \simeq 4.5$ y $7.9 a_0$, de forma que la sección eficaz de CE se deberá principalmente a la población de este canal. Además, al considerar energías tan bajas en el cálculo de la sección eficaz, podemos decir que la transferencia electrónica se producirá fundamentalmente en el cruce que tiene lugar a $R \simeq 7.9 a_0$, ya que el proyectil no tendrá suficiente energía para acercarse más al blanco. Por esta misma razón, la existencia de otros cruces evitados entre distintos canales de captura, tampoco serán relevantes. En la figura 5.2 se muestran las curvas de energía implicadas en este proceso y el acoplamiento radial entre ellas.

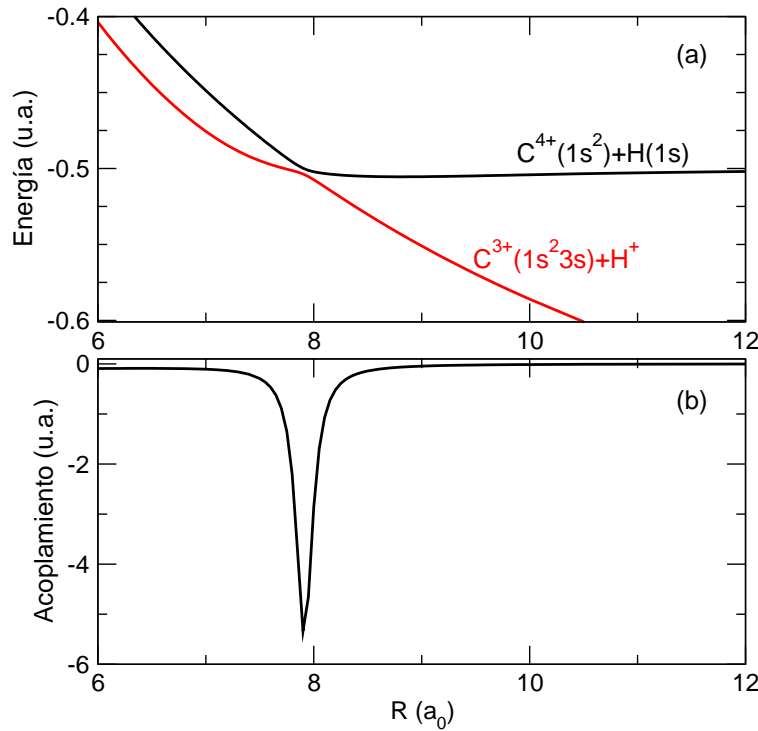


Figura 5.2: (a) Curvas de energía del sistema $(CH)^{4+}$ empleadas en el cálculo a dos estados. (b) Acoplamiento radial entre los estados representados en (a).

5.2. Sección eficaz de CE a bajas energías y estudio de estructuras resonantes.

La sección eficaz de CE total para la reacción (5.1) se muestra en la figura 5.3. Dicha figura ilustra el conjunto de los resultados a altas energías, obtenidos previamente por otros miembros de nuestro grupo y publicados en [51], junto con los nuevos resultados a baja energía. Se observa como la unión entre los cálculos cuánticos y semiclásicos a $R \simeq 0.03$ eV muestra un acuerdo excelente entre los resultados obtenidos mediante la aplicación de ambos métodos en el rango de energías correspondiente.

Como ya dijimos anteriormente, se llevó a cabo un estudio de la convergencia de la sección eficaz con respecto al número de estados, realizando cálculos a 2 y 20 estados. En la figura 5.4 se muestra el resultado de estos dos cálculos, concluyendo que el cálculo que incluye los estados que disocian en $C^{4+}(1s^2) + H(1s)$ y $C^{3+}(1s^23s) + H^+$ es suficiente para describir, cualitativa

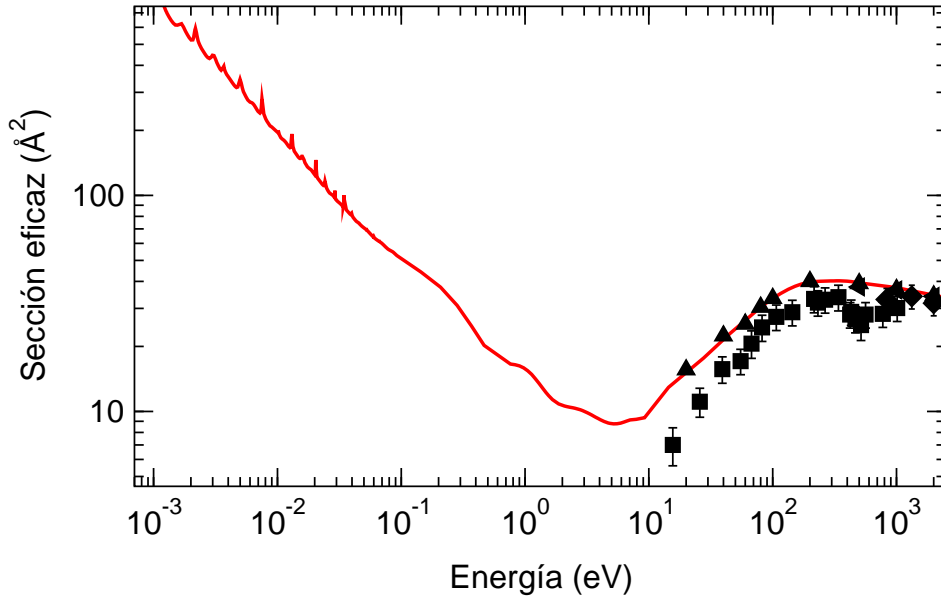


Figura 5.3: Sección eficaz de CE total para la reacción (5.1). —, presente trabajo. Resultados teóricos previos: \blacktriangle , [106]; Resultados experimentales: \blacksquare , [107]; \blacklozenge , [108].

y cuantitativamente, la forma de la sección eficaz de la reacción (5.1). De esta forma, el proceso que tiene lugar durante la transferencia de carga es la captura de un electron en el orbital 3s vacío del C^{4+} . En la figura 5.4 también se muestra la curva obtenida mediante la aplicación del modelo Landau-Zener-Langevin (sección 3.3.2), la cual presenta un acuerdo aceptable con la curva de la sección eficaz calculada.

Al igual que ocurría en el caso de las colisiones entre los iones N^{2+} y O^{2+} , y el átomo $H(1s)$, en la sección eficaz aparecen una serie de picos que corresponden a resonancias de forma, como consecuencia de la existencia de un mínimo en el canal de entrada. Con la ayuda del programa LEVEL 7.7 [100], se ha asignado el número cuántico vibrorotacional correspondiente a cada resonancia, y el resultado de esta asignación se muestra en la figura 5.4. En un trabajo previo de Liu *et al.* [52], en el que se publican cálculos mediante HSCC (*close-coupling* en coordenadas hiperesféricas) para este sistema a bajas energías, no aparecen estos picos resonantes, ya que el grid de energías empleado no era suficientemente fino. Sin embargo, Liu *et al.* han recalculado la sección eficaz a las energías consideradas en este trabajo, y resultados no publicados de ese nuevo cálculo arrojan valores similares a los obtenidos aquí.

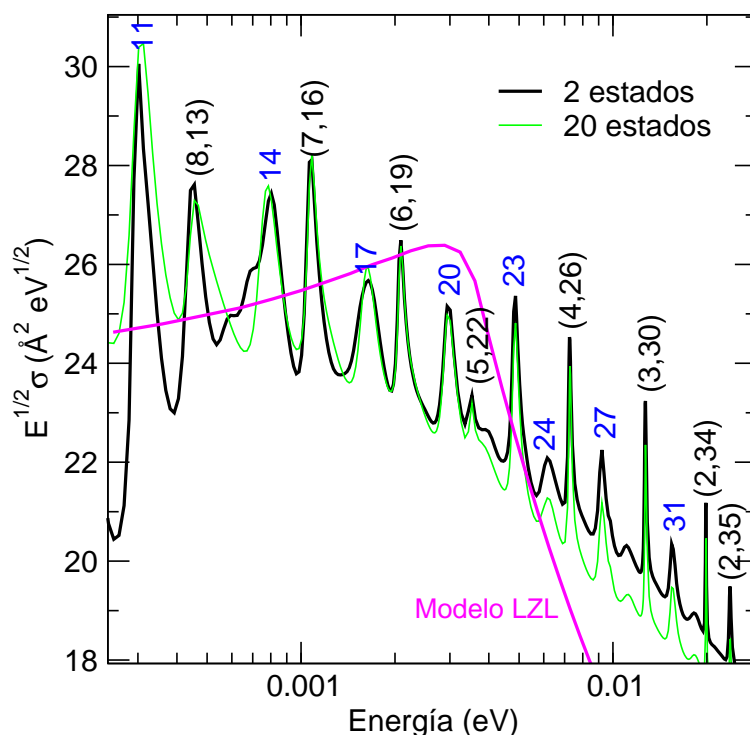


Figura 5.4: Sección eficaz de la reacción (5.1). Los números entre paréntesis son los valores de (v, J) o (J) asignados a cada estado resonante. También se muestra la comparación entre las secciones eficaces obtenidas en cálculos a 2 y 20 estados.

En los casos en que aparece un sólo número, éste corresponde al número rotacional J . Se trata de estados resonantes que se encuentran por encima de la barrera centrífuga del potencial, de forma que no asociamos ningún número vibracional al estado resonante. Para ilustrar este hecho, en la figura 5.5 se muestra la barrera centrífuga del potencial, calculada como $E(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R}$, para tres valores diferentes de J : 22, 23 y 24. En la figura se observa como para el caso de $J = 22$, estado identificado con $v = 5$ y $J = 22$, la resonancia aparece a una energía que se encuentra por debajo de la barrera centrífuga del potencial efectivo, por lo que se trata de una resonancia de forma. En este caso, también se ha representado la función de onda correspondiente; ésta presenta cinco nodos, lo que concuerda con el hecho de que el estado resonante está identificado con $v = 5$. En el caso de considerar las resonancias con $J = 23$ y $J = 24$, la figura muestra que estos estados se encuentran por encima de la barrera centrífuga.

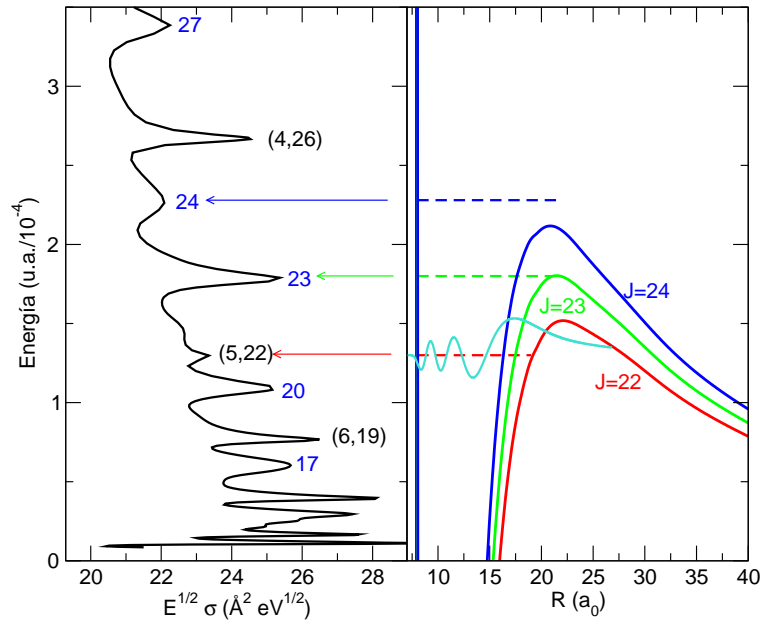


Figura 5.5: Relación entre la energía a la que aparecen algunas resonancias seleccionadas de la sección eficaz y la energía de la barrera centrífuga del potencial efectivo para el valor de J correspondiente. En el caso de $J = 22$ también se muestra la función de onda que caracteriza el estado resonante.

Otra forma de caracterizar las resonancias que presenta la sección eficaz consiste en analizar la contribución a la sección total de la sección generada por cada onda parcial. Como ejemplo, en la figura 5.6 se muestra la contribución a la sección total de varias ondas parciales seleccionadas, en torno a una energía de 7.25×10^{-3} eV en la que aparece una resonancia.

La figura ilustra como, en la región considerada, el aumento de la sección eficaz total debido a la existencia de un estado resonante se debe a la sección obtenida con la onda parcial $J = 26$, lo que se corresponde con la asignación realizada en la figura 5.4.

5.2.1. Anchura de las resonancias.

Una resonancia está caracterizada por su energía y por los números vibrorrotacionales asociados a ese nivel resonante. Sin embargo, existe otro parámetro no considerado hasta ahora, que es la anchura de la resonancia, relacionada con la vida media de ese estado resonante. A modo de ejemplo, empleando la fórmula de Breit y Wigner (ver [92]), calcularemos la anchura

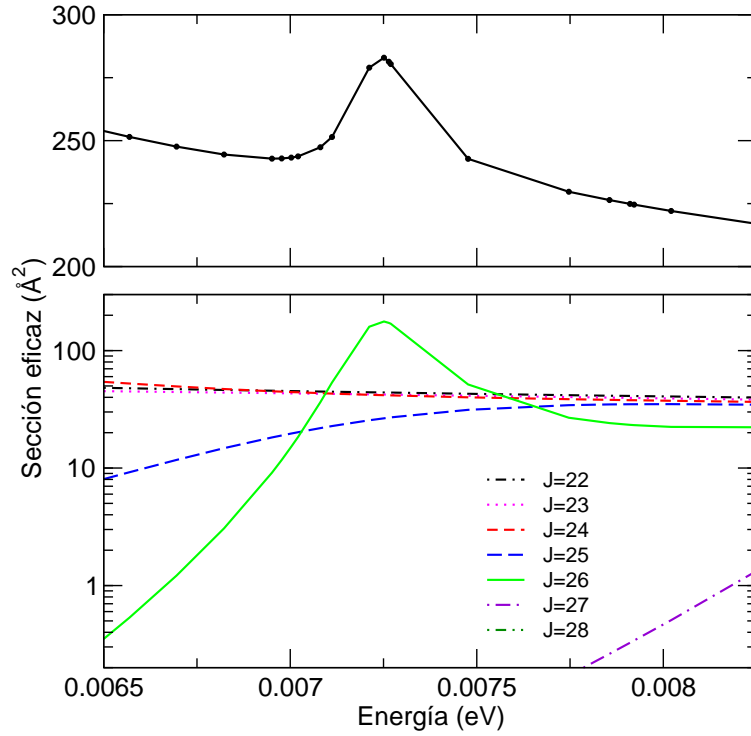


Figura 5.6: Contribución de la sección generada por varias ondas parciales seleccionadas a la sección eficaz total de la reacción (5.1).

de las resonancias que aparecen en la sección eficaz de este sistema. Éstas se comparan con las anchuras obtenidas con el programa LEVEL, cuando se trata de resonancias de forma. No existe comparación posible con las resonancias que aparecen por encima de la barrera centrífuga, aunque su anchura ha sido calculada igualmente.

Un estado cuasiestacionario es aquel que tiene una vida relativamente grande pero finita, y la desintegración de ese estado se puede dar a través de diversas maneras relacionadas con los distintos canales de reacción posibles. Designamos por Γ la probabilidad total de desintegración del estado cuasiestacionario y por Γ_e la parte correspondiente a la reacción elástica. $\Gamma_r = \Gamma - \Gamma_e$ sería la parte inelástica total correspondiente a todos los procesos inelásticos posibles. Ya que las amplitudes de los procesos de difusión inelástica del estado cuasiestacionario tienen un carácter puramente resonante, Γ_r nos dará la anchura de la resonancia asociada a ese estado.

Si la sección total de todos los procesos inelásticos viene dada por la

expresión

$$\sigma_r = (2J + 1) \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_e \Gamma_r}{(E - E_0)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2} \quad (5.2)$$

y ajustamos la sección eficaz de captura debida únicamente al valor de J para el que aparece esa resonancia a una función de este tipo, obtenemos valores para Γ^2 y $\Gamma_e \Gamma_r$, de forma que si despejamos Γ_r obtenemos la anchura de la resonancia. En la tabla 5.1 se muestra la comparación entre la anchura de las resonancias de forma que aparecen en la sección eficaz de CE de la reacción (5.1) (ver figura 5.4) calculadas según la fórmula de Breit y Wigner y las proporcionadas por el programa LEVEL. En la mayoría de los casos existe un buen acuerdo entre ambos valores; existe una resonancia que no ha sido posible ajustar por escasez de puntos y no se proporciona el valor de la anchura calculada según esta fórmula.

Tabla 5.1: Comparación entre las anchuras de las resonancias de forma en eV calculadas por LEVEL y mediante la fórmula de Breit y Wigner.

Energía (eV)	v	J	Anchura según LEVEL	Anchura según ByW
0.00044	8	13	3.0911e-5	5.5181e-5
0.00107	7	16	1.0624e-4	9.3507e-5
0.00208	6	19	7.9854e-5	1.1880e-4
0.00353	5	22	2.6746e-5	—————
0.00725	4	26	1.4763e-4	1.8221e-4
0.01269	3	30	2.1822e-4	2.1795e-4
0.01983	2	34	7.7971e-5	1.4654e-4
0.02371	2	35	1.0124e-3	4.3220e-4

5.3. Sección elástica.

Se ha calculado la sección elástica para el sistema $C^{4+} + H(1s)$, utilizando la base de los 20 estados de más baja energía empleada en el cálculo de la sección eficaz de CE, mediante el empleo del método cuántico CRC. En la figura 5.7 se muestran los resultados de este cálculo.

Para discutir las oscilaciones encontradas en la sección eficaz hemos empleado un formalismo semiclásico. Si tenemos un potencial de interacción $V(R)$, el potencial efectivo se define como

$$V_J(R) = V(R) + J(J + 1)/R^2. \quad (5.3)$$

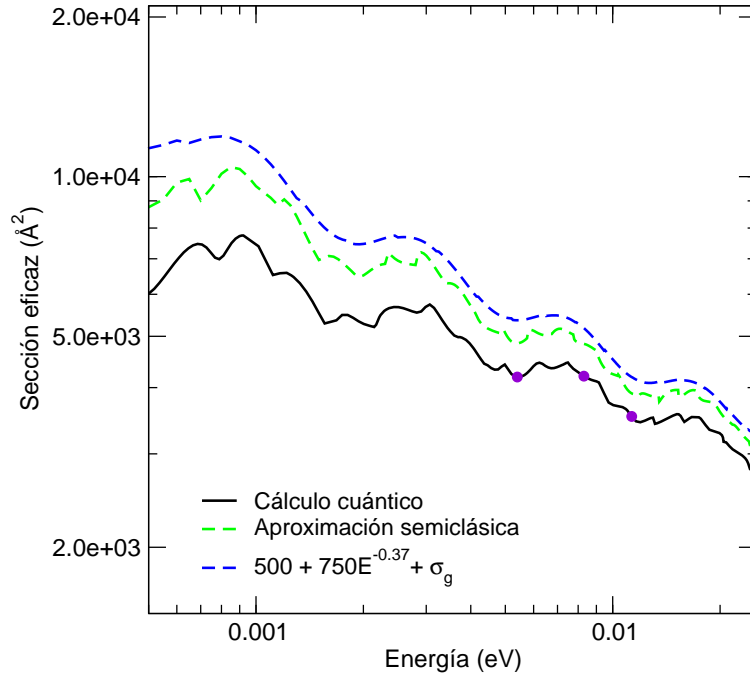


Figura 5.7: Sección eficaz elástica total para el sistema $C^{4+} + H(1s)$. En el panel se ha marcado el significado de las distintas curvas, según sean los resultados calculados mediante el método cuántico CRC, mediante una aproximación semiclassical o la curva resultante de estimar la contribución del ángulo gloria.

Utilizando la aproximación JWKB [109], el desfase se escribe como

$$\eta_J = \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ \int_{R_J}^R k_J(R) dR - kR + \left(J + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} \right\} \quad (5.4)$$

donde $k = \sqrt{2\mu E}$ es el número de ondas asociado cuando se anula el potencial, y

$$k_J(R) = \left[k^2 - V(R) - \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2}{R^2} \right]^{1/2} = \left[2\mu[E - V(R)] - \frac{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2}{R^2} \right]^{1/2} \quad (5.5)$$

es el número de ondas asociado en presencia del potencial $V_J(R)$. El término $\left(J + \frac{1}{2} \right)^2$ aparece al sustituir $J(J+1)$ en la definición del potencial efectivo (5.3), lo que a efectos prácticos es insignificante. Para calcular la integral de

la expresión (5.4), ésta se expresa como

$$\int_{R_J}^R (k_J - k) dR + \left(J + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2} - kR_J \quad (5.6)$$

donde R_J es el punto de retorno clásico, que cumple

$$k_J(R_J) = 0. \quad (5.7)$$

y para calcular esta integral con límite infinito el primer sumando se separa según

$$\int_{R_J}^{\infty} (k_J - k) dR = \int_{R_J}^{R_0} (k_J - k) dR + \int_{R_0}^{\infty} (k_J - k) dR \quad (5.8)$$

con R_0 suficientemente grande para que se cumpla $V(R_0) = 0$. En la práctica, el primer sumando se ha calculado mediante una regla trapezoidal compuesta hasta $R = 5000$ con 100000 puntos. El segundo sumando lo evaluamos analíticamente. Para ello, si sustituimos las definiciones de k y k_J y resolvemos la integral con la aproximación

$$\left[2\mu E - \frac{(J + \frac{1}{2})^2}{R^2}\right]^{1/2} \simeq \sqrt{2\mu E} - \frac{(J + \frac{1}{2})^2}{R^2} \frac{(2\mu E)^{-1/2}}{2} \quad (5.9)$$

obtenemos

$$\begin{aligned} \int_{R_0}^{\infty} \left[\left(2\mu E - \frac{(J + \frac{1}{2})^2}{R^2}\right)^{1/2} - \sqrt{2\mu E} \right] dR &= \int_{R_0}^{\infty} \left[-\frac{(J + \frac{1}{2})^2}{R^2} \frac{k^{-1}}{2} \right] dR \\ &= -\frac{1}{2} \frac{(J + \frac{1}{2})^2}{R_0} k^{-1} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Al aplicar esta aproximación, en el intervalo $5 \times 10^{-4} < E < 2 \times 10^{-2}$ eV encontramos oscilaciones similares a las cuánticas (ver figura 5.7). Estas oscilaciones son, por tanto, un efecto semiclásico. La representación gráfica de σ_J frente a J indica que los cambios más apreciables se encuentran cerca de J_g , es decir, cerca del valor del momento angular correspondiente al ángulo gloria, donde la función de deflexión clásica es igual a cero, y por tanto, las oscilaciones son esencialmente oscilaciones gloria. Como ilustración, en la figura 5.8 se representa σ_J frente a J para los tres valores de la energía que se han marcado en la figura 5.7.

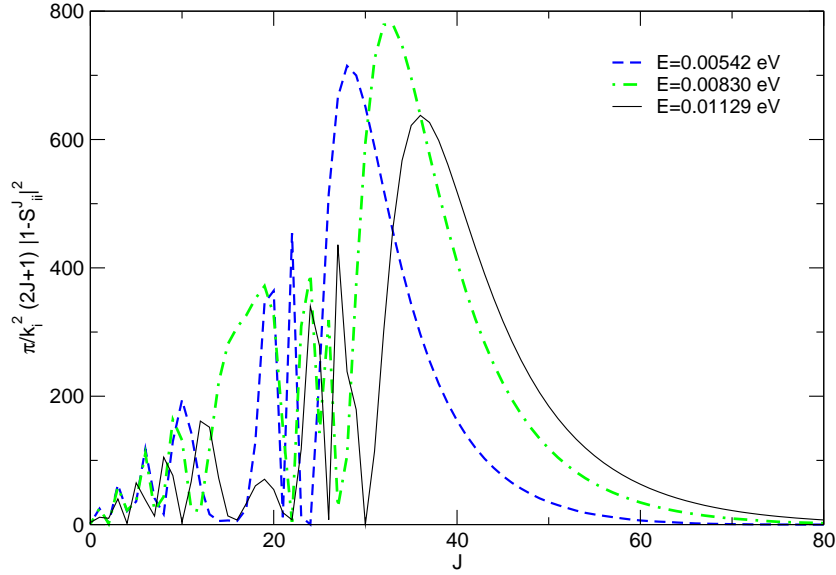


Figura 5.8: Representación de la sección eficaz σ_J en función del momento angular J para los tres valores de la energía marcados en el panel y correspondientes a los marcados en la figura 5.7. Los mayores cambios se observan en torno a J_g que para estas energías son: 15 (0.00542 eV), 17 (0.00830 eV) y 18 (0.01129 eV).

Una explicación más cuantitativa se presenta en la figura 5.7, donde se muestra la contribución gloria a la sección total empleando la relación [110]

$$\sigma_g = -\frac{2\pi^{3/2}}{k_i^2} (2J_g + 1) \left| \frac{\partial^2 \eta_J}{\partial J^2} \right|_{J_g}^{-1/2} \cos(2\eta_{J_g} - \pi/4) \quad (5.11)$$

para cada energía, la cual se ha obtenido empleando la aproximación de fase estacionaria en el cálculo de las amplitudes de difusión (ver [109]). En la figura 5.7 se ha representado $\sigma = (500 + 750E^{-0.37}) + \sigma_g$ frente a E , donde el primer sumando representa de forma aproximada la parte no oscilante de la sección eficaz, ligeramente incrementada para hacer más clara la figura. El factor $E^{-0.37}$ proviene del hecho de que, aplicando el teorema óptico y la aproximación de Jeffreys-Born (ver [109]), la sección eficaz total para un potencial cuya forma asintótica viene dada por $-C/r^S$ se puede expresar como [109]

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} [\text{Im}f_a(0) + \text{Im}f_g(0)] = p(s)[C/v]^{2/(s-1)} + \frac{4\pi}{k} [I_g(0)]^{1/2} \sin(2\eta_g - 3\pi/4) \quad (5.12)$$

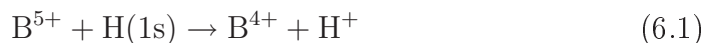
En nuestro caso la forma asintótica del potencial se define con $s = 4$ de forma que $2/(s - 1) = 2/3$; como estamos tratando la sección elástica consideramos $1 - [2/(s - 1)]$, cuyo valor es aproximadamente el factor exponencial de E representado en la figura.

Por último, podemos decir que las resonancias son difícilmente apreciables en la sección total elástica; sin embargo, éstas pueden observarse en las contribuciones σ_J . Por ejemplo, en la figura 5.4 se observa como $E = 0.01129$ eV es un valor próximo a la energía para la que aparece la resonancia con $J = 27$, de forma que en la figura 5.8, la curva de σ_J frente a J para esta energía presenta un pico a $J = 27$.

CAPÍTULO 6

Sistema de colisión $B^{5+} + H$

Al igual que en el caso del sistema $C^{4+} + H$, se han calculado secciones eficaces y realizado un estudio sobre las estructuras resonantes a baja energía, para la colisión del ion B^{5+} con el átomo de hidrógeno. La reacción estudiada es:



Un estudio complementario sobre este sistema, a energías altas e intermedias, ha sido realizado por otros miembros de nuestro grupo, dando lugar a la reciente publicación de la referencia [53]. En ese trabajo puede encontrarse toda la información relativa a cálculos moleculares y de secciones eficaces sobre este sistema.

6.1. Curvas de energía potencial y acoplamientos no adiabáticos.

El cálculo de secciones eficaces sobre este sistema se realizó empleando una base mínima de dos estados, los orbitales moleculares $5g\sigma$ y $4f\sigma$, que correlacionan con el canal de entrada $B^{5+} + H(1s)$ y el de captura $B^{4+}(n=4) + H^+$, respectivamente. Entre ambos se produce un cruce evitado a $R = 13 a_0$ en el que se producen las principales transiciones a baja energía. Estos estados y el acoplamiento radial entre ellos se muestran en la figura 6.1.

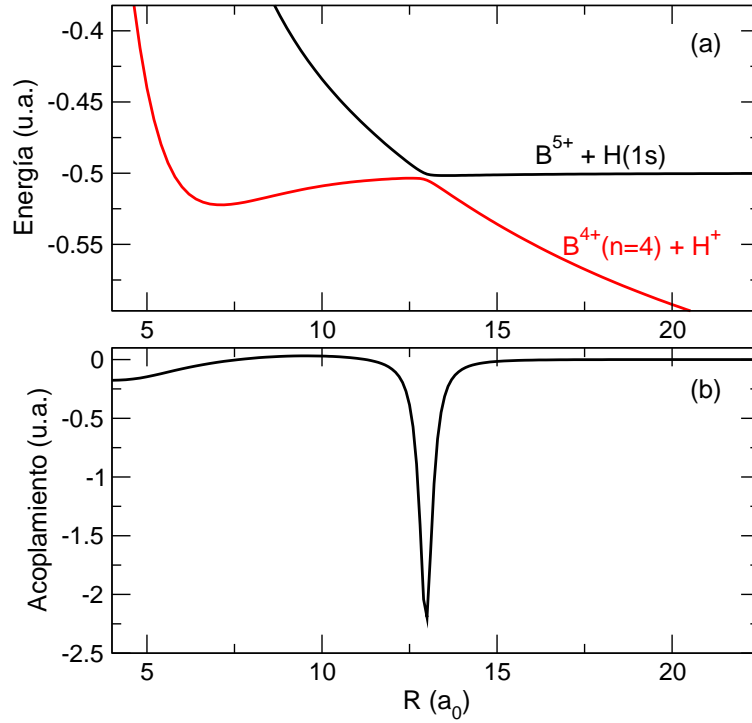


Figura 6.1: (a) Curvas de energía del sistema $(BH)^{5+}$ empleadas en el cálculo de secciones eficaces. (b) Acoplamiento radial entre los estados representados en (a).

6.2. Sección eficaz de CE a bajas energías y estudio de estructuras resonantes.

En la figura 6.2 se muestra la sección eficaz calculada, así como la comparación con la curva obtenida mediante la aplicación del modelo Landau-Zener-Langevin. Al igual que ocurría en los casos anteriores, debido a un mínimo existente en el potencial del canal de entrada, la sección eficaz presenta una serie de picos, correspondientes a resonancias de forma y situadas por encima de la barrera centrífuga. Como se observa en la figura, los estados resonantes están caracterizados únicamente por $v = 0, 1$. Este fenómeno tiene explicación en el hecho de que el mínimo del potencial es muy poco pronunciado, de forma que sólo es capaz de albergar unos pocos estados vibracionales. Para ilustrar gráficamente este hecho en la figura 6.3 se comparan los potenciales del canal de entrada de cada una de las reacciones estudiadas en esta tesis, proporcionando una explicación a los resultados obtenidos.

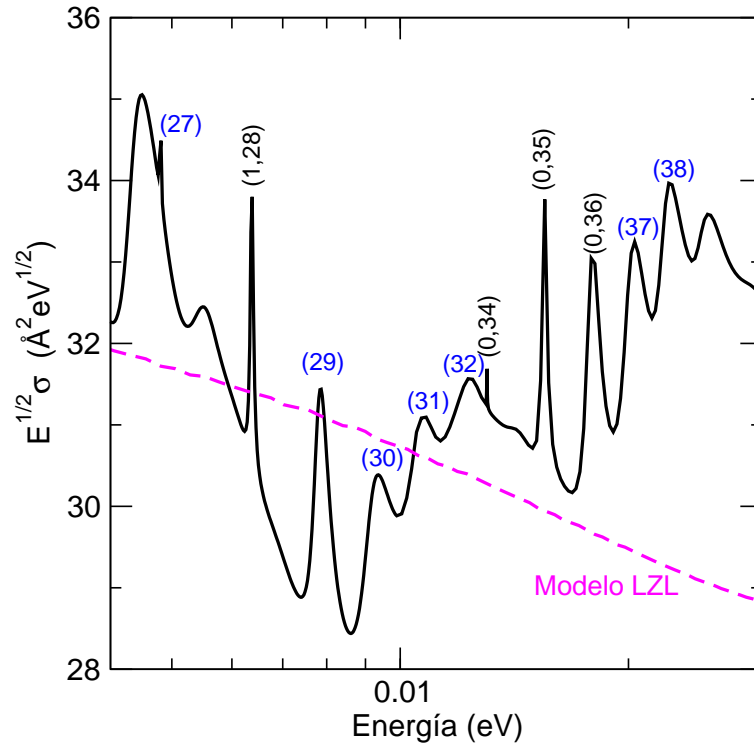


Figura 6.2: Sección eficaz de la reacción (6.1). Los números entre paréntesis son los valores de (v, J) o (J) asignados a cada estado resonante.

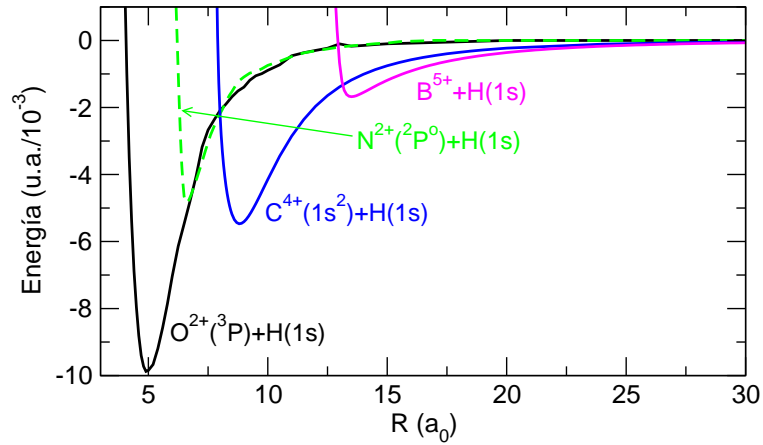


Figura 6.3: Comparación entre los potenciales correspondientes a los canales de entrada de las reacciones indicadas en el gráfico.

6.3. Sección elástica.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito en el capítulo anterior para el caso del sistema $C^{4+}+H(1s)$, se ha calculado la sección elástica para $B^{5+}+H(1s)$. En la figura 6.4 se muestran las tres curvas correspondientes a los resultados del cálculo cuántico, de la estimación semiclásica y la contribución de la sección debida al ángulo gloria (σ_g). Observamos como estos resultados son similares a los obtenidos para $C^{4+}+H(1s)$, donde aparecen oscilaciones semiclásicas atribuibles a σ_g .

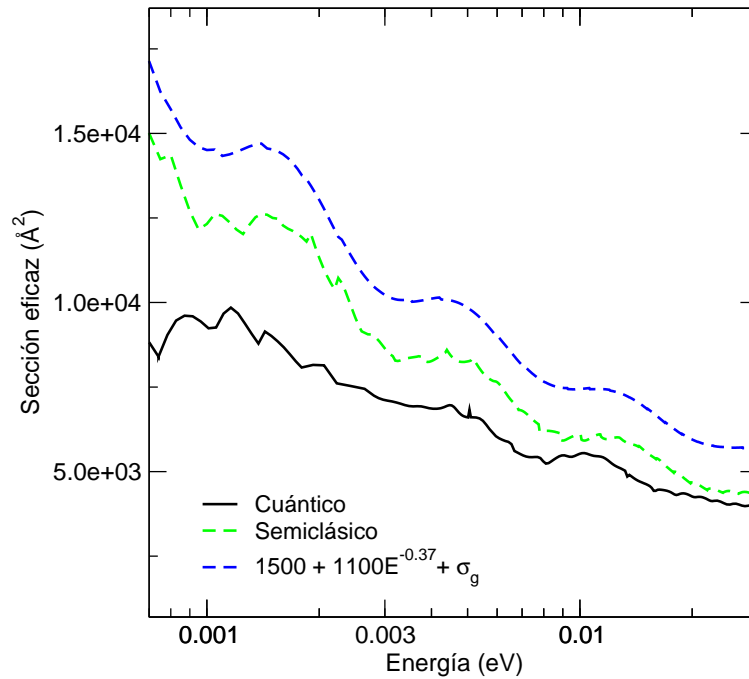


Figura 6.4: Sección eficaz elástica total para el sistema $B^{5+}+H(1s)$. En el panel se ha marcado el significado de las distintas curvas, según sean los resultados calculados mediante el método cuántico CRC, mediante una aproximación semiclásica o la curva resultante de estimar la contribución del ángulo gloria.

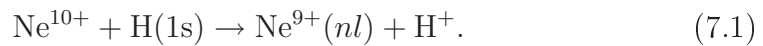
CAPÍTULO 7

Sistema de colisión $\text{Ne}^{10+} + \text{H}$

El tema estudiado en este capítulo es la colisión entre el ion Ne^{10+} y el $\text{H}(1s)$. Para este sistema se han calculado secciones eficaces de CE total y parciales, en el rango de energías de 0.01 eV a 1 keV. La metodología empleada en este caso conlleva un tratamiento completamente cuántico consistente en el denominado *close-coupling* en coordenadas hipersféricas.

7.1. Curvas de energía potencial.

El proceso estudiado es



Para obtener las curvas de energía potencial de la cuasimolécula $(\text{NeH})^{10+}$ para $I = 0$ y $I = 1$, llevamos a cabo cálculos moleculares hasta $\mathbb{R} = 30$ u.a. Como vimos en el capítulo 2.4, I denota el valor absoluto de la proyección del momento angular total sobre el eje de la cuasimolécula y \mathbb{R} es el hiperradio. Con el fin de obtener secciones eficaces de CE convergidas a bajas energías, el cálculo se extendió hasta $\mathbb{R} = 50$ u.a. Calculamos las funciones adiabáticas hipersféricas empleando funciones de base tipo *B-spline*; las curvas de energía potencial adiabáticas para $I = 0$, desde $n = 4$ hasta $n = 8$, se muestran en la figura 7.1. Se observa que el cruce evitado más importante tiene lugar entre el canal de entrada de la reacción y un canal con $n = 7$. Esto sugiere que los estados con $n = 7$ serán los más poblados en la colisión entre el ion Ne^{10+} y el átomo H a bajas energías.

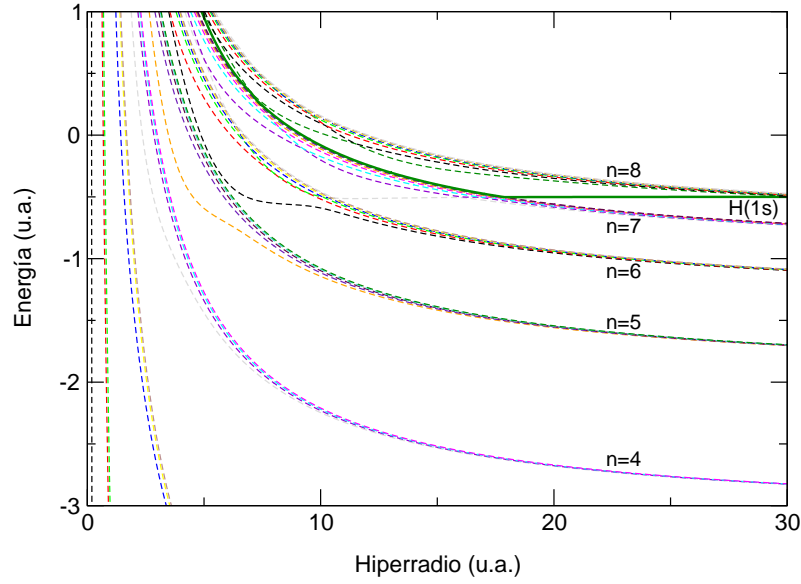


Figura 7.1: Curvas de energía adiabáticas para $(\text{NeH})^{10+}$. Para simplificar sólo se muestran los canales con $I = 0$ desde $n = 4$ a $n = 8$, como se indica en el panel.

Empleando el método de diabatización descrito en el capítulo 2.4, se obtienen las curvas diabáticas a partir de las adiabáticas. En este momento, somos capaces de elegir un conjunto de siete canales que constituye la base mínima empleada en el cálculo. Para llevar a cabo esta reducción de canales, que puede ser realizada únicamente después de la diabatización, se selecciona el primer canal con $n = 5, 6, 7$, para $I = 0$ y $I = 1$ respectivamente, además del canal de entrada. Las curvas de energía que constituyen esta base de siete estados se muestran en la figura 7.2. El panel interior de la figura ilustra el hecho de que no se diabatizaron todos los cruces. El cruce evitado mostrado en este panel a $\mathbb{R} \simeq 16$ u.a. es el responsable de la transferencia de carga a los estados con $n = 7$ a bajas energías. Los cruces evitados a pequeños valores de \mathbb{R} jugarán un papel importante para la captura electrónica a los estados con $n = 6$ y $n = 5$ a energías de colisión cada vez mayores, respectivamente.

Como se observa en la figura 7.2, en el cálculo se incluyen curvas para $I = 1$, de forma que han de considerarse los acoplamientos rotacionales entre estados con distinto valor de I .

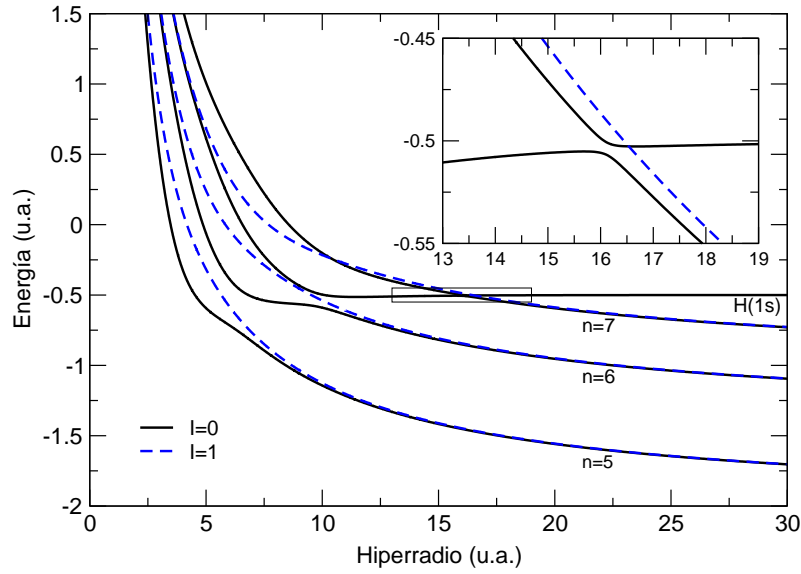


Figura 7.2: Base de las siete curvas de energía diabáticas de $(\text{NeH})^{10+}$ usadas en el cálculo de secciones eficaces de CE. El panel interior muestra el cruce evitado entre el canal de entrada $H(1s)$ y el primer canal con $n = 7$ para $l = 0$.

7.2. Secciones eficaces de CE.

Una vez obtenidas las curvas de energía asociadas a los estados diabáticos, calculamos secciones eficaces de CE total y parciales a energías en el centro de masas de 0.01 eV a 1 keV. En la figura 7.3 se muestran los resultados obtenidos en el cálculo.

En la región de baja energía, hasta 30 eV, la sección eficaz total presenta una estructura aproximada tipo Langevin, donde la captura electrónica tiene lugar principalmente a través de transiciones entre el canal de entrada y el canal de captura con $n = 7$, en el cruce evitado que hay entre ambos a $R \simeq 16$ u.a. A energías mayores, la captura a los estados con $n = 6$ comienza a ser relevante, siendo dominante a $E > 100$ eV. A 1 keV, la sección eficaz debida a transiciones a los canales con $n = 5$ también empieza a contribuir a la sección eficaz total.

Para estudiar la contribución de las transiciones a los distintos multipletes en distintas regiones de energía, en la figura 7.4 se representa la dependencia de la sección eficaz con respecto al parámetro de impacto b a 50 y 500 eV. Las secciones en función de J se convierten en dependientes de b a través

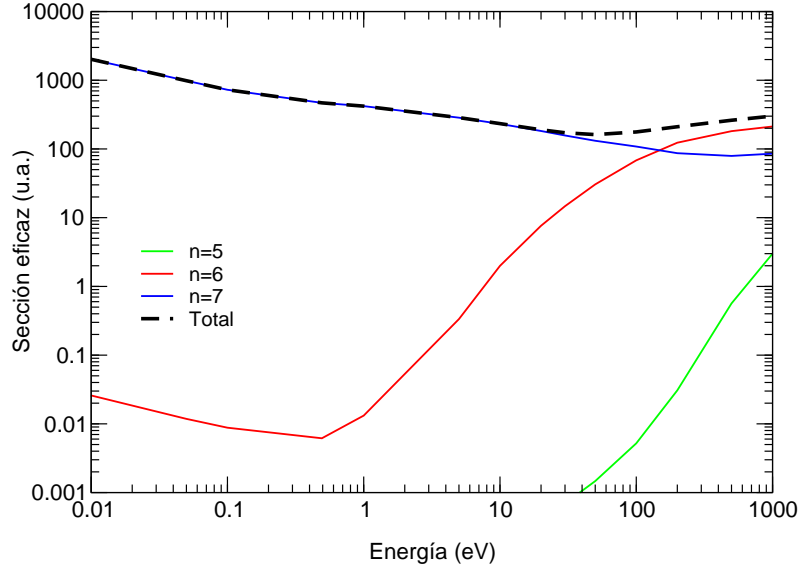


Figura 7.3: Resultados obtenidos en el presente cálculo de las secciones eficaces de CE total y parciales para la reacción $\text{Ne}^{10+} + \text{H}(1s) \rightarrow \text{Ne}^{9+}(nl) + \text{H}^+$.

de la relación $J = \mu bv$, donde μ es la masa reducida del sistema, b es el parámetro de impacto, y v la velocidad de colisión. Como se observa en la figura, la captura a $n = 7$ domina a valores mayores del parámetro de impacto, mientras que la captura a $n = 6$ es dominante a b pequeños. Como indicación de la importancia del cruce evitado a $\mathbb{R} \simeq 16$ u.a. para la población de los estados con $n = 7$, se ve claramente que apenas hay transiciones a valores de $b > 16$ u.a. De igual forma, los canales con $n = 6$ no se pueblan a parámetros de impacto más allá del cruce evitado a $\mathbb{R} \simeq 10$ u.a.

En la figura 7.5 comparamos nuestros resultados con los de los trabajos previos. Sólo hay disponibles resultados experimentales para la sección eficaz de captura electrónica total. El punto que representa en la figura el dato de la sección eficaz a más baja energía, medido por Meyer *et al.* [56], se encuentra en buen acuerdo con nuestros resultados. El cálculo de Pérez *et al.* [61], que emplea un método de trayectorias clásicas de Monte Carlo, produce resultados de forma que, si bien la sección total está en bastante buen acuerdo con los resultados cuánticos del presente trabajo, las secciones parciales son completamente diferentes a las nuestras; de hecho, sus resultados para la captura a los estados con $n = 6$ se asemejan a los nuestros para la captura a los estados con $n = 7$, mientras que su sección de captura a $n = 5$ se

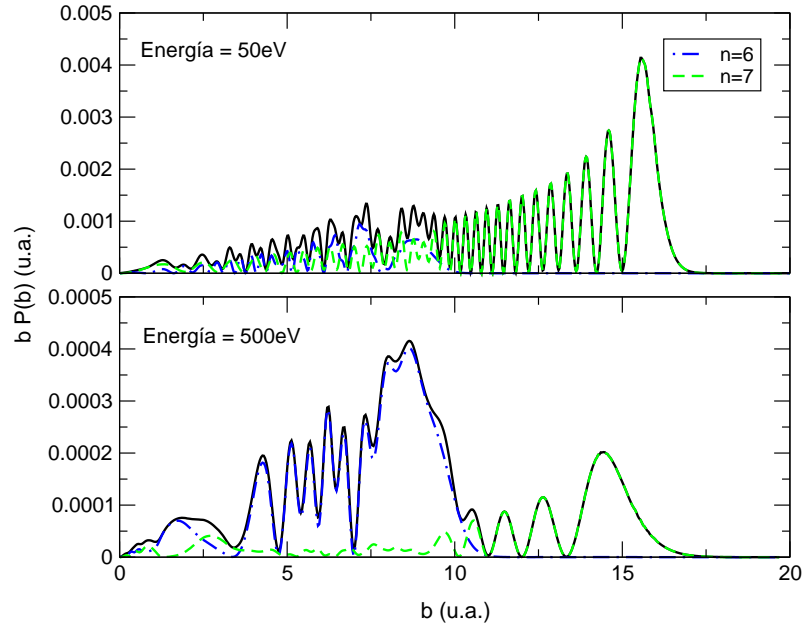


Figura 7.4: Dependencia de la probabilidad de captura electrónica, $bP(b)$, con el parámetro de impacto b a 50 y 500 eV.

acerca a la nuestra a $n = 6$. Este hecho sugiere que, o bien en las figuras del trabajo de Pérez *et al.* las n -poblaciones están marcadas erróneamente, o bien existe una diferencia real entre los resultados cuánticos y clásicos. Ésta última es probablemente la causa ya que el uso de métodos clásicos a las velocidades tan bajas consideradas en este cálculo no es adecuado para tratar el problema.

Para asegurar la convergencia de la sección eficaz con respecto al número de estados a alta energía, realizamos un test de convergencia de la sección eficaz con respecto al número de estados incluidos en el cálculo. Éste consiste en tres cálculos empleando bases de 7, 17 y 36 estados. La base de 17 estados incluía los primeros dos canales de cada multiplete, desde $n = 5$ hasta $n = 8$, para $I = 0, 1$, además del canal de entrada. La base de 36 canales incluye los multipletes completos desde $n = 5$ hasta $n = 7$ ($I = 0, 1$), el primer canal con $n = 8$ ($I = 0, 1$), y el canal de entrada. Como se puede observar en la figura 7.6, las diferencias más importantes entre los tres cálculos tienen lugar a bajos valores de J ; sin embargo, estas discrepancias producen diferencias pequeñas (menores al 10 %) en la sección eficaz. De esta forma, podemos concluir que para este cálculo, la base de 7 canales es suficiente para obtener secciones eficaces con buena precisión.

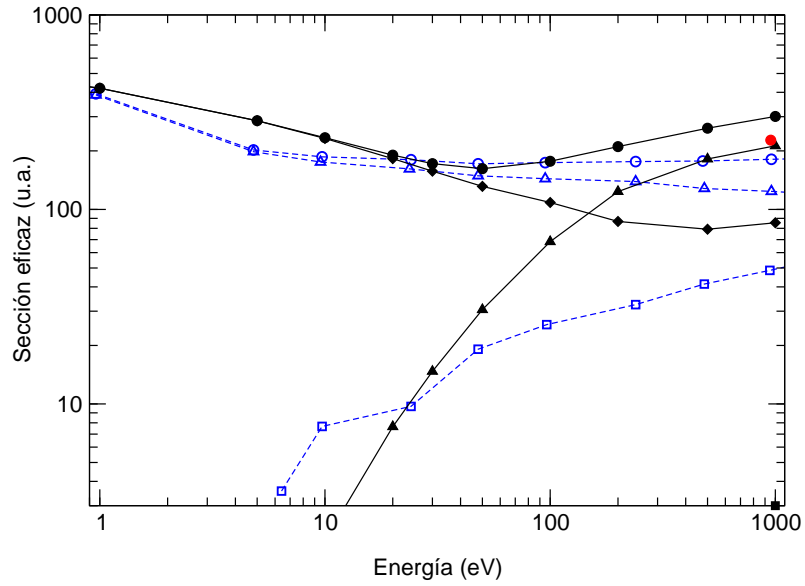


Figura 7.5: Comparación entre las secciones eficaces calculadas en el presente trabajo y los resultados previos. Presente trabajo: \bullet total, \blacktriangle $n = 6$, \blacklozenge $n = 7$. Pérez *et al.* [61]: \circ total, \square $n = 5$, \triangle $n = 6$. Meyer *et al.* [56]: \bullet total.

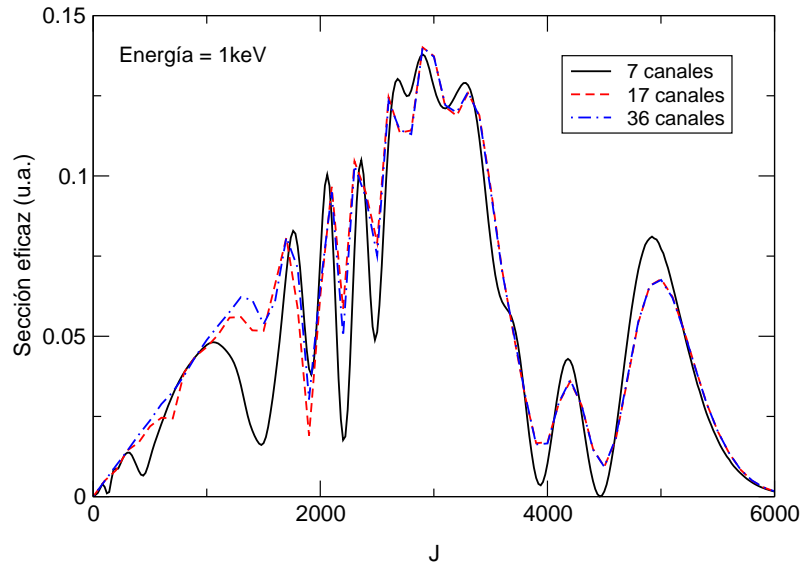


Figura 7.6: Convergencia de la sección eficaz de captura electrónica con respecto al número de canales incluidos en el cálculo, para una energía en el centro de masas de 1 keV.

7.3. Comparación con los resultados del método CRC.

Empleando las curvas de energía potencial y los acoplamientos no adiabáticos calculados por J. Suárez [111] y publicados en [60], utilizamos el método CRC tal y como ha sido aplicado a las colisiones tratadas anteriormente en esta tesis. Así, podemos comparar los resultados obtenidos al calcular secciones eficaces de captura electrónica mediante el empleo de ambos métodos en el mismo rango de energías.

Suárez *et al.* emplearon un tratamiento molecular de 310 orbitales OEDM correspondientes a los niveles de captura $n = 4 - 15$ para calcular secciones eficaces a energías entre 1 y 500 keV/uma. En nuestro caso, el rango de energías seleccionado va de 0.01 eV a 1 keV, de forma que se requiere una base molecular mucho menor, similar además a la empleada en la aplicación del método HSCC con el fin de comparar las secciones eficaces obtenidas mediante ambos métodos. De esta forma, se elige una base de 5 estados que comprende los canales σ y π de más baja energía de los multipletes con $n = 6, 7$ más el canal de entrada. Esta base es igual a la empleada en el cálculo HSCC a diferencia de que en este cálculo se incluían los dos estados correspondientes con $n = 5$. No obstante, en este cálculo se puso de manifiesto que la sección a $n = 5$ era prácticamente despreciable en el rango de energías considerado, salvo a las energías más altas, por lo que se decide no incluir esos dos estados en este nuevo cálculo.

En la figura 7.7 se muestran las 5 curvas de energía que constituyen la base molecular empleada en el cálculo.

En la figura 7.8 se muestra la comparación entre las secciones eficaces de captura electrónica total y n -parciales calculadas mediante los dos métodos. En dicha figura se puede observar como existe un excelente acuerdo entre ambos resultados en la región de energías intermedias, de 10 a 200 eV. Sin embargo, existen ciertas discrepancias en las regiones de baja y alta energía. A bajas energías, la sección eficaz presenta una gran sensibilidad a los cálculos moleculares, es decir, las curvas de energía y, sobre todo, las posiciones de los cruces evitados, son determinantes en los resultados finales. Así, pequeñas diferencias en el valor de R_0 y ΔE (posición del cruce y diferencia de energía entre curvas) pueden ser la explicación de las pequeñas diferencias entre secciones eficaces. Por otra parte, a altas energías tiene cierta relevancia la inclusión de los estados con $n = 5$, por lo que el haber obviado estos estados en el cálculo CRC, produciría una sección eficaz algo menor como así ocurre.

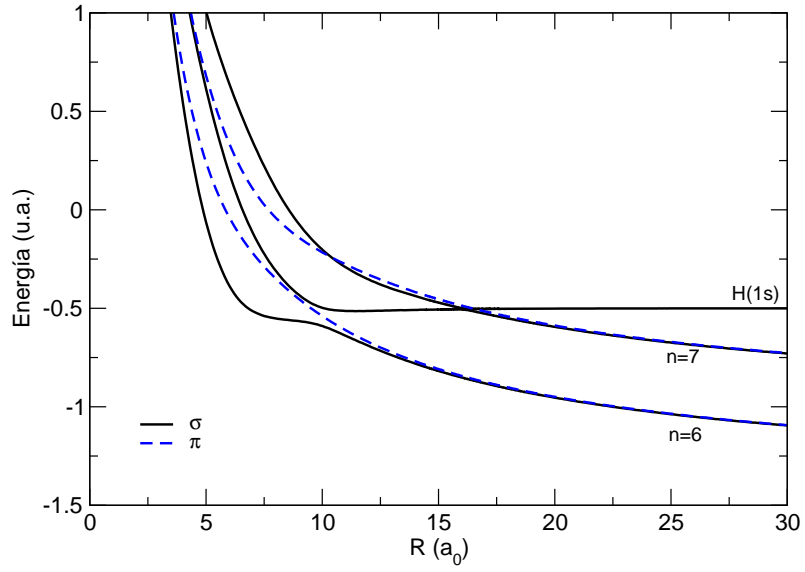


Figura 7.7: Base de las cinco curvas de energía de $(\text{NeH})^{10+}$ usadas en el cálculo de secciones eficaces de CE mediante el método CRC.

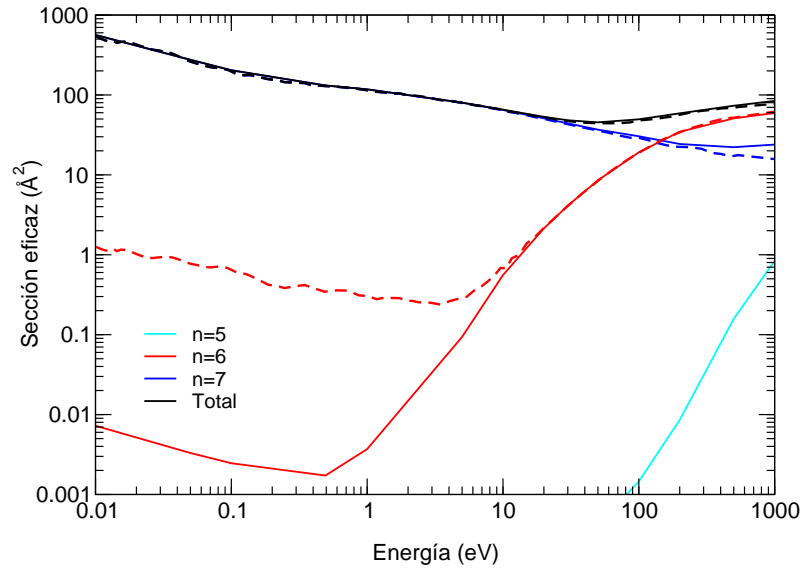


Figura 7.8: Comparación entre las secciones eficaces de captura electrónica total y n -parciales obtenidas mediante los métodos HSCC (líneas continuas) y CRC (líneas a trazos).

Si comparamos las probabilidades de transición a tres valores diferentes, 1, 50 y 500 eV, representativos de las tres regiones de energía (figura 7.9), observamos como estas probabilidades son indicativas de las diferencias entre las secciones eficaces. Además, éstas aportan nueva información, ya que en la comparación entre las probabilidades obtenidas a 500 eV se ilustra como la diferencia entre las secciones totales se debe, no sólo a la inclusión o no de los estados con $n = 5$, sino también a diferencias entre los valores obtenidos para la captura a $n = 7$.

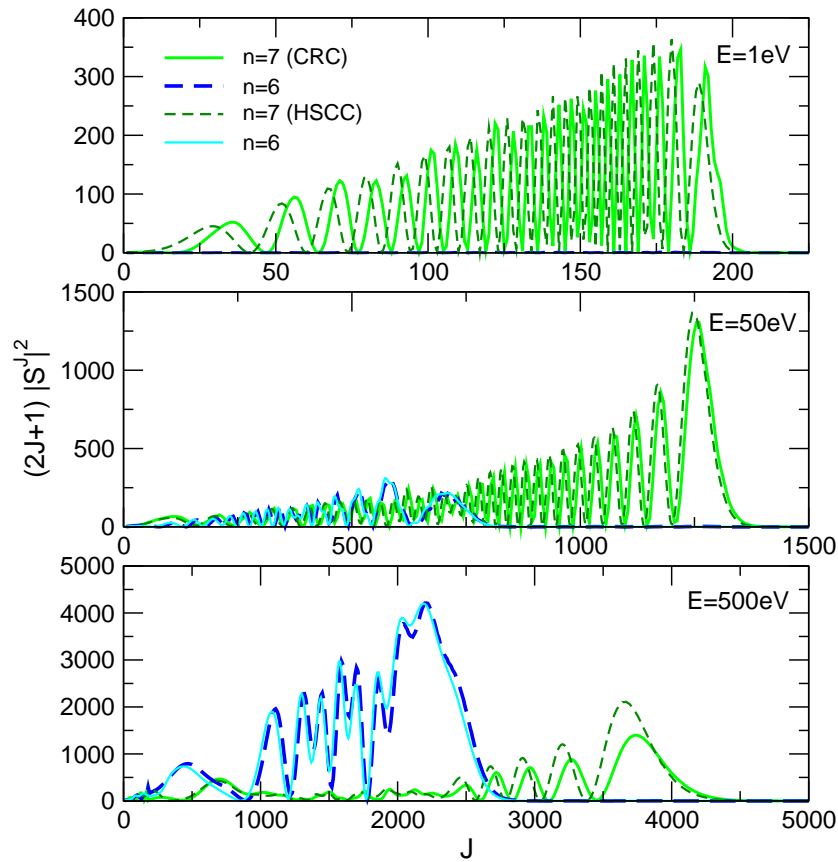


Figura 7.9: Comparación entre las probabilidades de transición obtenidas mediante los métodos HSCC y CRC, como se indica en la figura.

Una situación similar se observó en [29], al comparar resultados obtenidos mediante ambos métodos para el sistema $\text{He}^{2+} + \text{H}(1s)$. Una explicación de esta diferencia puede ser el tratamiento de los acoplamientos rotacionales en el cálculo con coordenadas hipersféricas. Si bien el hiperradio se transforma asintóticamente en los módulos de las correspondientes coordenadas de Jacobi,

ρ_1 , la pequeña diferencia entre las direcciones de estos vectores no se tiene en cuenta en el método; como consecuencia, los acoplamientos rotacionales pueden no cancelarse correctamente en el límite $R \rightarrow \infty$. Por el contrario, en el método CRC, donde se define la coordenada de reacción como un vector, no se encuentra esta dificultad [28, 79]. Sin embargo, tampoco es posible extender a velocidades muy altas la aplicación de nuestra implementación del método CRC ya que estamos despreciando los acoplamientos proporcionales a v^2 , aunque es de esperar que éstos no sean aún relevantes a $E = 500$ eV. De forma general, las diferencias entre los dos métodos aparecen a energías de colisión donde la solución más práctica es el empleo de un tratamiento semiclásico con factores de translación.

CAPÍTULO 8

Conclusiones.

Con el presente trabajo se ha pretendido ampliar el conocimiento de las colisiones ion-átomo, considerando procesos de captura electrónica en las colisiones de N^{2+} , O^{2+} , C^{4+} , B^{5+} y Ne^{10+} con $H(1s)$.

Para los dos primeros sistemas, nuestro cálculo ha cubierto un amplio rango de energías, con un doble objetivo. En primer lugar, hemos evaluado secciones eficaces totales y parciales a bajas energías, donde las técnicas experimentales encuentran grandes dificultades; para ello hemos empleado un formalismo completamente cuántico. En segundo lugar, se ha tenido en cuenta que los haces de iones pueden contener cantidades desconocidas de especies metaestables, por lo que hemos efectuado cálculos cuánticos y semi-clásicos para los procesos de captura electrónica por N^{2+} y O^{2+} en sus estados fundamentales $[N^{2+}(2s^2 2p^2 {}^2P^o)$, $O^{2+}(2s^2 2p^2 {}^3P)]$ y metaestables $[N^{2+}(2s 2p^2 {}^4P)$, $O^{2+}(2s^2 2p^2 {}^1D)$, $O^{2+}(2s^2 2p^2 {}^1S)]$. Estas secciones han sido empleadas para el cálculo posterior de las constantes de velocidad de los mismos procesos.

El cálculo de secciones conlleva un desarrollo de la función de onda del sistema en términos de funciones moleculares. Éstas se han obtenido mediante un método de interacción de configuraciones multirreferencial, que ha conducido a una precisión en las energías electrónicas superior a la de los cálculos previos. Posteriormente, se emplearon los formalismos de la coordenada de reacción y el factor de traslación común para tratar la dinámica colisional.

Desde el punto de vista práctico, el empleo del método cuántico en la región de energías intermedias ha permitido determinar el rango de energías de

impacto a las que la aproximación semiclásica con trayectorias rectilíneas es válida. Hemos encontrado que los dos tratamientos proporcionan resultados idénticos para $E > 50$ eV tanto en colisiones de N^{2+} como de O^{2+} con $H(1s)$. En general no se ha empleado el formalismo cuántico a energías superiores a 100 eV debido a que los cálculos son más lentos y a que en ellos no se incluyen los términos de acoplamiento proporcionales a v^2 .

Se han llevado a cabo estudios de convergencia que garantizan que la base molecular empleada en cada caso es adecuada, y mejora significativamente los cálculos previos. Como ejemplo, en el caso de $N^{2+} + H(1s)$, la base empleada para efectuar el cálculo dinámico contenía estados de multiplicidad singlete, triplete y quintete, mejorando los cálculos anteriores [43, 31], que no incluían singletes ni quintetes. Al comparar nuestra sección con el cálculo previo más relevante llevado a cabo por Herrero *et al.* [31], encontramos que a bajas energías nuestros resultados para la reacción en que el ion N^{2+} se encuentra en su estado fundamental ($2s^2 2p^2 \ ^2P^\circ$), reproducen la tendencia de la sección de [31] pero es superior a ésta, habiendo demostrado que la diferencia entre ambas secciones proviene de que el cálculo de las funciones moleculares de la referencia [31] es algo menos exacto, lo que se pone de manifiesto en diferencias menores de 5×10^{-4} u.a. en el elemento de matriz de interacción en la zona del cruce evitado más importante. Si comparamos nuestros resultados con los experimentos previos a energías intermedias ($100 \text{ eV} < E < 2 \text{ keV}$), la sección calculada también reproduce el máximo encontrado en el experimento de [40], existiendo sin embargo un desplazamiento de dicho máximo, que no ha podido ser atribuido a la presencia de iones metaestables en el haz empleado. A altas energías ($E > 2 \text{ keV}$), la sección calculada en este trabajo está en un excelente acuerdo con los experimentos de [38] y [39]. El cálculo de la sección eficaz de la reacción en que el ion N^{2+} se encuentra en el estado metaestable ($2s 2p^2 \ ^4P$) sugiere que la diferencia entre nuestros resultados y los de Pieksma *et al.* [41] a energías intermedias, puede deberse a la presencia de una gran proporción de la especie metaestable en el haz de iones.

En el caso del sistema $O^{2+} + H(1s)$, la sección eficaz de la reacción en que el ion O^{2+} se encuentra en su estado fundamental ($2s^2 2p^2 \ ^3P$) muestra, en general, buen acuerdo con los resultados previos. A altas energías, la comparación con los resultados del experimento de [48] es excelente. Las mayores discrepancias aparecen en la comparación con los cálculos de Honvault *et al.* [36, 45] a energías bajas e intermedias, habiendo concluido que dicha diferencia aparece como consecuencia de deficiencias en su cálculo molecular.

Un objetivo fundamental de esta tesis es evaluar secciones eficaces en un amplio rango de energías de impacto y, más en concreto considerar energías

de impacto suficientemente bajas como para poder obtener a partir de ellas las correspondientes a las temperaturas del orden de 100K que se requieren en las aplicaciones. Por ello hemos considerado, además de los sistemas polielectrónicos mencionados, otros con un electrón activo, las colisiones Ne^{10+} , C^{4+} y B^{5+} con $\text{H}(1s)$ que nos permiten la comparación con otros métodos además de servir como ejemplo de colisiones con iones multicargados. En primer lugar, hemos comparado nuestros resultados con los del desarrollo en términos de coordenadas hipersféricas (HSCC). En el caso de la colisión $\text{Ne}^{10+} + \text{H}(1s)$ se ha calculado la sección de captura a baja energía mediante el método HSCC. Con el fin de establecer una comparación, se ha realizado un cálculo similar empleando el método CRC, obteniendo en general un buen acuerdo entre ambos resultados, que sólo difiere ligeramente a las energías más altas consideradas, del orden de 1 keV, a las que es más eficiente aplicar un tratamiento semiclásico en el que puede extenderse más fácilmente la base molecular. Por otra parte, comparando estos resultados con el único cálculo previo disponible a baja energía [61] encontramos que, aunque nuestra sección total de captura está en buen acuerdo con la de este trabajo, las secciones parciales son muy diferentes, habiendo concluido que el método de trayectorias clásicas de Montecarlo empleado en [61], no es adecuado a energías tan bajas.

Para todos los sistemas estudiados, mediante la utilización del método CRC, se han obtenido secciones de captura que, a bajas energías tienen una estructura tipo Langevin. Encontramos que para estos procesos exotérmicos la sección eficaz es proporcional a $E^{-1/2}$, si bien como el modelo de Langevin supone que la transición ocurre con probabilidad igual a 1 para las colisiones con energía suficiente para superar la barrera centrífuga, la sección calculada es inferior a la obtenida en este modelo. Sobre esta estructura se observan en todos los casos a una serie de picos de los que se ha realizado un estudio detallado, revelando la existencia de resonancias de forma.

Para estudiar más en detalle las estructuras resonantes, se han calculado las secciones elásticas para los sistemas con un electrón activo C^{4+} y $\text{B}^{5+} + \text{H}(1s)$. Hemos encontrado que las secciones no muestran de forma clara las resonancias, pero se observa la oscilación de la sección eficaz en función de la energía. Empleando el método JWKB hemos constatado que estas oscilaciones son un efecto semiclásico, y en concreto que se trata de oscilaciones gloria.

Apéndice A. Funciones de base empleadas en el cálculo del sistema $N^{2+} + H$.

A modo de ejemplo, a continuación se detallarán los exponentes y coeficientes de contracción de la base de funciones empleada en el cálculo del sistema $N^{2+} + H$.

Tabla 1: GTOs centradas en el nitrógeno: orbitales s.

Exponentes	Coeficientes de contracción				
74761.715000	0.00005020	-0.00001120	0.00000970	-0.00001210	0.00001870
11123.654000	0.00039460	-0.00008780	0.00007650	-0.00009030	0.00012930
2512.685700	0.00208850	-0.00046670	0.00040480	-0.00051790	0.00082180
703.777290	0.00890790	-0.00199310	0.00173980	-0.00200460	0.00277580
225.478790	0.03208840	-0.00730330	0.00634560	-0.00836000	0.01376940
79.615810	0.09744740	-0.02282590	0.02014050	-0.02274400	0.03116420
30.237283	0.23178950	-0.05922070	0.05240310	-0.07448660	0.13563680
12.263622	0.37769110	-0.11561210	0.10665170	-0.11086000	0.13557620
5.265086	0.31879170	-0.15650830	0.15833880	-0.29833890	0.66633410
2.333471	0.08237820	-0.02310580	-0.00500510	0.32128220	-1.62494200
0.901856	0.00279050	0.37564760	-0.84187200	1.17102980	-0.38598650
0.358336	0.00024650	0.54576530	-0.15905630	-0.86495620	3.23066540
0.141093	-0.00002890	0.21035430	0.59120260	-1.22379300	-3.51745000
0.049383	0.00000970	0.01278950	0.57660530	1.44458050	1.52006560

Tabla 2: GTOs centradas en el nitrógeno: orbitales p.

Exponentes	Coeficientes de contracción			
126.666570	0.00114230	-0.00095650	0.00142010	-0.00270580
29.837389	0.00895910	-0.00757630	0.01254390	-0.03026210
9.394038	0.04053750	-0.03369470	0.05099130	-0.11909920
3.405104	0.12949010	-0.11334370	0.20571180	-0.62785490
1.350000	0.27678080	-0.30554980	0.54520410	-0.21161480
0.557696	0.36888890	-0.27339530	-0.15225420	1.40746300
0.232449	0.29346190	0.20192520	-0.83771660	-0.66666490
0.094264	0.12846830	0.49253440	0.04965950	-0.68070720
0.032992	0.03905860	0.40980120	0.74594410	0.74984860

Tabla 3: GTOs centradas en el nitrógeno: orbitales d.

Exponentes	Coeficientes de contracción		
2.750000	0.12053068	-0.17333210	0.61298904
0.962500	0.50760685	-0.47399030	0.31696608
0.336875	0.44539556	0.03678810	-1.21666300
0.117906	0.15876917	0.89316126	0.87035573

Tabla 4: GTOs centradas en el nitrógeno: orbitales f.

Exponentes	Coeficientes de contracción	
1.800000	0.33068755	-0.76707010
0.720000	0.55560706	-0.01115110
0.288000	0.30748869	0.80193318

Tabla 5: GTOs centradas en el hidrógeno: orbitales s.

Exponentes	Coeficientes de contracción			
188.614450	0.00096390	-0.00131190	0.00242240	-0.01157010
28.276596	0.00749200	-0.01034510	0.02033820	-0.08371540
6.424830	0.03759540	-0.05049530	0.08963940	-0.44516630
1.815041	0.14339500	-0.20738550	0.44229070	-1.14627100
0.591063	0.34863630	-0.43508850	0.57571440	2.50318710
0.212149	0.43829740	-0.02472970	-0.98028900	-1.58284930
0.079891	0.16510660	0.32252600	-0.67215380	0.03096569
0.027962	0.02102290	0.70727540	1.14176850	0.30862864

Tabla 6: GTOs centradas en el hidrógeno: orbitales p.

Exponentes	Coeficientes de contracción		
2.305000	0.11279020	-0.21086880	0.75995010
0.806750	0.41850750	-0.59437960	0.16461590
0.282362	0.47000770	0.08968890	-1.37101400
0.098827	0.18262600	0.86116340	1.05931550

Tabla 7: GTOs centradas en el hidrógeno: orbitales d.

Exponentes	Coeficientes de contracción
1.819000	0.27051340
0.727600	0.55101250
0.291040	0.33108660

Apéndice B. Estructura de MELD.

El programa MELD, empleado para obtener energías, funciones de onda y acoplamientos, consta esquemáticamente de los siguientes módulos independientes:

SINT: Calcula integrales mono- y bi-electrónicas entre funciones GTO cartesianas.

SYMTRN: Transforma las integrales calculadas por SINT, en orbitales adaptados a la simetría del grupo puntual de la cuasimolécula (en nuestro caso se consideró la simetría Cs).

USORT: Ordena las integrales obtenidas por SYMTRN, en bloques que dependen de la representación irreducible del grupo puntual de simetría.

RHFSCF: Resuelve las ecuaciones de Hartree-Fock para sistemas de capa abierta y capa cerrada, para una configuración electrónica dada, obteniendo los OM SCF.

MOSIG: Compara los OM SCF en cada punto con los del punto anterior y adapta el signo para mantenerlo coherente durante el cálculo.

TRNX: Transforma las integrales mono- y bi-electrónicas definidas en términos de las funciones de base, en integrales definidas en términos de la base de OM.

TRNXB: Calcula la matriz de solapamiento entre OM calculados en R y $R + \delta R$.

SORTIN: Reordena las integrales obtenidas por el módulo TRNX en forma de vectores, para ser utilizados en el módulo de CI.

CISTAR: Construye la matriz simétrica del Hamiltoniano, y a partir de una o más configuraciones de referencia, genera un conjunto de configuraciones con una simetría espacial y de spin determinadas. El método consiste en llevar a cabo mono- y bi-excitaciones desde las configuraciones que forman el espacio de referencia.

PAGI: Diagonaliza la matriz del Hamiltoniano, obteniendo sus autovalores (energías) y autovectores (funciones de onda). Permite utilizar los métodos de diagonalización de Givens y Davidson [112].

TMOM: Calcula elementos de matriz del tipo $\langle \phi_i | \vartheta | \phi_j \rangle$ donde ϑ puede ser cualquier operador de gradiente, cuadrupolos ... En nuestro caso se calcularon los cuadrupolos x^2 , z^2 y xz , que intervienen en la corrección por TF.

TMOMB: Calcula acoplamientos mediante el método de diferencias finitas.

Publicaciones.

En este apartado se presenta una lista con las publicaciones de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis.

- *State selective electron capture in collisions of ground and metastable N^{2+} ions with $H(1s)$.*
P. Barragán, L. F. Errea, L. Méndez, A. Macías, I. Rabadán and A. Riera, Physical Review A **70**, 022707 (2004).
- *Calculation of rate coefficients for electron capture in collisions of O^{2+} and N^{2+} ions with H .*
P. Barragán, L. F. Errea, L. Méndez, I. Rabadán and A. Riera, Astrophysical Journal **636**, 544 (2006).
- *Electron capture in collisions of N^{2+} and O^{2+} ions with $H(1s)$ at low impact energies.*
P. Barragán, L. F. Errea, L. Méndez, I. Rabadán and A. Riera, Physical Review A **74**, 024701 (2006).
- *Hyperspherical close-coupling calculations for electron-capture cross sections in low-energy $Ne^{10+} + H(1s)$ collisions.*
Patricia Barragán, Anh-Thu Le and C. D. Lin, Physical Review A **74**, 012720 (2006).
- *Electron capture cross sections in collisions of N^{2+} and O^{2+} with H .*
P. Barragán, L. F. Errea, L. Fernández, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán and A. Riera, Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion, (en prensa).
- *Resonances in electron capture total cross sections for ion- $H(1s)$ collisions.*
P. Barragán, L. F. Errea, F. Guzmán, L. Méndez, I. Rabadán and A. Riera, Journal of Physics: Conference Series **58**, 227 (2007).

A continuación se enumeran otras publicaciones que no están directamente relacionadas con el tema central de la tesis.

- *Study of ab initio molecular data for inelastic and reactive collisions involving the H_3^+ quasimolecule.*
P. Barragán, L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán, A. Riera, J. M. Lucas and A. Aguilar, Journal of Chemical Physics **121**, 11629 (2004).

- *Sign consistent ab initio molecular wavefunctions.*
P. Barragán, L. F. Errea, L. Fernández, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán and A. Riera, Lecture Series on Computer and Computational Sciences **4**, 52 (2005).
- *A study of conical intersections for the H_3^+ system.*
P. Barragán, L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán and A. Riera. Journal of Chemical Physics **124**, 184303 (2006).

Bibliografía

- [1] R. K. Janev, Phys. Scr. **96**, 94 (2002).
- [2] R. K. Janev, Atomic and Plasma-Material Interaction Data for Fusion **9**, 1 (2001).
- [3] D. Pequignot, A&A **81**, 356 (1980).
- [4] D. Pequignot, A&A **83**, 52 (1980).
- [5] J. A. Rodríguez-Gaspar and G. Tenorio-Tagle, A&A **331**, 347 (1998).
- [6] P. A. Aannestad and R. Emery, A&A **376**, 1040 (2001).
- [7] J. P. Simpson, R. H. Rubin, S. Colgan, E. F. Erickson, and M. R. Haas, ApJ **611**, 338 (2004).
- [8] K. Wood, J. S. Mathis, and B. Ercolano, MNRAS **348**, 1337 (2004).
- [9] J. B. Kingdon and G. J. Ferland, ApJ **516**, L107 (1999).
- [10] T. E. Cravens, Geophys. Res. Lett. **24**, 105 (1997).
- [11] T. E. Cravens, Science **296**, 1042 (2002).
- [12] C. M. Lisse, D. J. Christian, K. Dennerl, K. J. Meech, R. Petre, H. A. Weaver, and S. J. Wolk, Science **292**, 1343 (2001).
- [13] R. H. Häberli, T. I. Gombosi, D. L. D. Zeeuw, M. R. Combi, and K. G. Powell, Science **276**, 939 (1997).
- [14] E. Unterreiter, J. Schweinzer, and H. P. Winter, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 1003 (1991).
- [15] J. F. Castillo, I. L. Cooper, L. F. Errea, L. Méndez, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 5011 (1994).

-
- [16] P. Leputsch, D. Dumitriu, F. Aumayr, and H. P. Winter, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **30**, 5009 (1997).
 - [17] L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 1369 (2000).
 - [18] L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, L615 (2000).
 - [19] D. Voulot, D. R. Gillen, W. R. Thompson, H. B. Gilbody, R. W. McCullough, L. Errea, A. Macías, L. Méndez, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, L187 (2000).
 - [20] D. Voulot, D. R. Gillen, D. M. Kearns, R. W. McCullough, and H. Gilbody, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **34**, 1039 (2001).
 - [21] T. Mroczkowski, D. W. Savin, R. Rejoub, P. S. Krstić, and C. C. Havener, Phys. Rev. A **68**, 032721 (2003).
 - [22] C. C. Havener, R. Rejoub, C. R. Vane, H. F. Krause, D. W. Savin, M. Schnell, J. G. Wang, and P. C. Stancil, Phys. Rev. A **71**, 034702 (2005).
 - [23] B. H. Bransden and M. H. C. McDowell, *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions*, Oxford, Clarendon (1992).
 - [24] W. R. Thorson and J. B. Delos, Phys. Rev. A **18**, 135 (1978).
 - [25] A. Macías and A. Riera, Phys. Rep. **81**, 299 (1982).
 - [26] C. D. Lin, Phys. Rep. **257**, 1 (1995).
 - [27] A. T. Le, M. Hesse, T. G. Lee, and C. D. Lin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 3281 (2003).
 - [28] R. McCarroll and D. S. F. Crothers, Adv. At. Mol. Phys. **32**, 253 (1994).
 - [29] A. T. Le, C. D. Lin, L. F. Errea, L. Méndez, A. Riera, and B. Pons, Phys. Rev. A **69**, 062703 (2004).
 - [30] L. F. Errea, L. Méndez, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **15**, 101 (1982).
 - [31] B. Herrero, I. L. Cooper, A. S. Dickinson, and D. R. Flower, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 711 (1995).

-
- [32] H. Croft and A. S. Dickinson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 57 (1996).
 - [33] J. F. Castillo and L. Méndez, *Phys. Rev. A* **56**, 421 (1997).
 - [34] J. B. Kingdon and G. J. Ferland, *ApJ* **106**, 205 (1996).
 - [35] C. Forster, I. L. Cooper, A. S. Dickinson, D. R. Flower, and L. Méndez, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3433 (1991).
 - [36] P. Honvault, M. Gargaud, M. C. Bacchus-Montabonel, and R. McCarroll, *A&A* **302**, 931 (1995).
 - [37] G. J. Ferland, K. T. Korista, D. A. Verner, J. W. Ferguson, J. B. Kingdon, and E. M. Verner, *PASP* **110**, 761 (1998).
 - [38] R. A. Phaneuf, F. W. Meyer, and R. H. McKnight, *Phys. Rev. A* **17**, 534 (1978).
 - [39] W. Seim, A. Müller, I. Wirkner-Bott, and E. Salzborn, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14**, 3475 (1981).
 - [40] F. G. Wilkie, F. B. Yousif, R. W. McCullough, J. Geddes, and H. B. Gilbody, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **18**, 479 (1985).
 - [41] M. Pieksma, M. E. Bannister, W. Wu, and C. C. Havener, *Phys. Rev. A* **55**, 3526 (1997).
 - [42] T. G. Heil, S. E. Butler, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **23**, 1100 (1981).
 - [43] S. Bienstock, A. Dalgarno, and T. G. Heil, *Phys. Rev. A* **33**, 2078 (1986).
 - [44] M. B. Shah and H. B. Gilbody, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **14**, 2831 (1981).
 - [45] P. Honvault, M. Bacchus-Montabonel, and R. M. McCarroll, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 3115 (1994).
 - [46] T. G. Heil, S. E. Butler, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **27**, 2365 (1983).
 - [47] S. E. Butler, C. F. Bender, and A. Dalgarno, *ApJ* **230**, L59 (1979).

-
- [48] A. Phaneuf, I. Alvarez, F. W. Meyer, and D. H. Crandall, Phys. Rev. A **26**, 1892 (1982).
 - [49] C. Harel and H. Jouin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **21**, 859 (1988).
 - [50] M. Gargaud, R. McCarroll, and P. Valiron, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **20**, 1555 (1987).
 - [51] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, C. Harel, H. Jouin, A. Macías, L. Méndez, B. Pons, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **32**, L673 (1999).
 - [52] C. N. Liu, A. T. Le, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **68**, 062702 (2003).
 - [53] L. F. Errea, F. Guzmán, C. Illescas, L. Méndez, B. Pons, A. Riera, and J. Suárez, Plasma Phys. Control. Fusion **48**, 1585 (2006).
 - [54] C. N. Liu, A. T. Le, T. Morishita, B. D. Esry, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **67**, 052705 (2003).
 - [55] Y. Zhou and C. D. Lin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 4907 (1995).
 - [56] F. W. Meyer, A. M. Howald, C. C. Havener, and R. A. Phaneuf, Phys. Rev. A **32**, 3310 (1985).
 - [57] T. P. Grozdanov, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **13**, 3835 (1980).
 - [58] R. Olson and A. Salop, Phys. Rev. A **16**, 531 (1977).
 - [59] G. Maynard, R. K. Janev, and K. Katsonis, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 437 (1992).
 - [60] L. F. Errea, C. Illescas, L. Méndez, B. Pons, A. Riera, and J. Suárez, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 4323 (2004).
 - [61] J. A. Perez, R. E. Olson, and P. Beiersdofer, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **34**, 3063 (2001).
 - [62] M. H. Mittleman, Phys. Rev. **188**, 231 (1969).
 - [63] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **31**, 3527 (1998).
 - [64] R. McCarroll, in *The Physics of Multiply and Highly Charged Ions*, edited by F. J. Currell, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2003), Vol. 2, pp. 275–308.

-
- [65] N. Shimakura, H. Inouye, F. Koike, and T. Watanabe, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **14**, 2203 (1981).
 - [66] C. Harel and H. Jouin, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, 221 (1992).
 - [67] F. T. Smith, Phys. Rev. **179**, 111 (1969).
 - [68] B. R. Johnson, J. Comput. Phys. **13**, 445 (1973).
 - [69] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions*, New York, Dover (1965).
 - [70] C. N. Cabello, L. F. Errea, L. Fernández, L. Méndez, A. Macías, I. Rabadán, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **36**, 307 (2003).
 - [71] L. F. Errea, Ph.D. thesis, Universidad Autónoma de Madrid (1981).
 - [72] Luis Fernández Menchero, *Trabajo DEA*, Universidad Autónoma de Madrid (2002).
 - [73] D. R. Bates and R. McCarroll, Proc. Roy. Soc. A **245**, 175 (1958).
 - [74] S. B. Schneiderman and A. Russek, Phys. Rev. **181**, 311 (1969).
 - [75] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons, and A. Riera, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 3603 (1994).
 - [76] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons, and A. Riera, Phys. Rev. A **50**, 418 (1994).
 - [77] C. Gaussorgues, R. D. Piacentini, and A. Salin, Comput. Phys. Commun. **10**, 224 (1975).
 - [78] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press (1992).
 - [79] A. Riera, Mol. Phys. **88**, 199 (1996).
 - [80] U. Fano, Rep. Prog. Phys. **46**, 97 (1983).
 - [81] C. D. Lin, Adv. At. Mol. Phys. **22**, 77 (1986).
 - [82] C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*, Springer, New York (1978).
 - [83] J. C. Light and R. B. Walker, J. Chem. Phys. **65**, 4272 (1976).

-
- [84] O. I. Tolstikhin, S. Watanabe, and M. Matsuazawa, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, L389 (1996).
- [85] K. L. Baluja, P. G. Burke, and L. A. Morgan, Comput. Phys. Commun. **27**, 299 (1982).
- [86] M. Hesse, A. T. Le, and C. D. Lin, Phys. Rev. A **69**, 052712 (2004).
- [87] C. C. J. Roothan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [88] E. R. Davidson, in *MOTECC, Modern Techniques in Computational Chemistry*, edited by E. Clementi, ESCOM Publishers B. V., Leiden (1990).
- [89] J. F. Castillo, L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, and A. Riera, J. Chem. Phys. **103**, 2113 (1995).
- [90] I. L. Cooper, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24**, 1517 (1991).
- [91] L. F. Errea, L. Fernández, A. Macías, L. Méndez, I. Rabadán, and A. Riera, J. Chem. Phys. **121**, 1663 (2004).
- [92] L. Landau and L. Lifshitz, *Physique Théorique, Tome 3, Mécanique Quantique, 3eme edition*, Editions MIR, Moscou (1975).
- [93] P. O. Widmark, P. Malmqvist, and B. Roos, Theor. Chim. Acta **77**, 291 (1990).
- [94] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels Nat. Stand. Ref. Data Series vol. 1*, US National Bureau of Standards (1971).
- [95] *Physical Reference Data, National Institute of Standards and Technology*, URL: <http://physics.nist.gov>.
- [96] B. H. Bransden, *Atomic Collision Theory*, W. A. Benjamin, New York (1970).
- [97] M. Pieksma, M. Gargaud, R. McCarroll, and C. C. Havener, Phys. Rev. A **54**, R13 (1996).
- [98] M. Rittby, N. Elander, E. Brändas, and A. Bárány, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **17**, L677 (1984).
- [99] N. Shimakura and M. Kimura, Phys. Rev. A **44**, 1659 (1991).

-
- [100] R. Leroy, Technical report, University of Waterloo, Chemical Physics Research Report CP-661 (unpublished).
 - [101] P. C. Stancil and B. Zygelman, Phys. Rev. Lett. **75**, 1495 (1995).
 - [102] T. K. McLaughlin, S. M. Wilson, R. W. McCullough, and H. B. Gilbody, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**, 737 (1990).
 - [103] R. W. McCullough, Unpublished results (2000).
 - [104] S. E. Butler and A. Dalgarno, ApJ **241**, 838 (1980).
 - [105] S. E. Butler, T. G. Heil, and A. Dalgarno, ApJ **241**, 442 (1980).
 - [106] H. C. Tseng and C. D. Lin, Phys. Rev. A **58**, 1966 (1998).
 - [107] F. W. Blik, R. Hoekstra, M. E. Bannister, and C. C. Havener, Phys. Rev. A **56**, 426 (1997).
 - [108] D. Dijkkamp, D. Ciric, E. Vlieg, A. de Boer, and J. de Heer, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **18**, 4763 (1985).
 - [109] M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Dover Publications (1974).
 - [110] S. Y. Ovchinnikov, P. S. Krstic, and J. H. Macek, Phys. Rev. A **74**, 042706 (2006).
 - [111] J. Suárez, Ph.D. thesis, Universidad Autónoma de Madrid; Université de Bordeaux-I (2005).
 - [112] C. E. Fröberg, *Introduction to Numerical Analysis*, Addison-Wesley Publishing Company (1970).

*Procesos de captura electrónica
en colisiones entre iones multicargados
y átomos de hidrógeno.*

Patricia Barragán Ruiz de Castellano
Madrid, Octubre de 2007

Tesis dirigida por los Profesores
Luis Méndez Ambrosio e Ismanuel Rabadán Romero
para optar al Título de Doctora en Plasmas y Fusión Nuclear